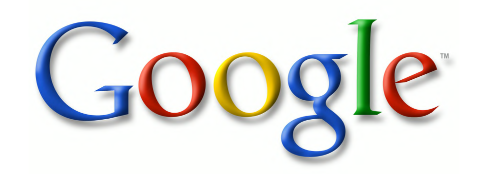





Digitized by Google

W. B. Rising
Berkeley

GRUNDLAGEN DER CHEMIE

VON

D. Mendelejeff,

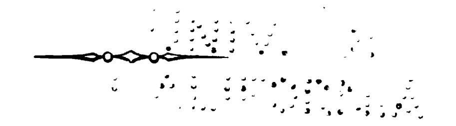
Professor an der Universität in St. Petersburg.

AUS DEM RUSSISCHEN ÜBERSETZT VON

L. Jawein und **A. Thillot**

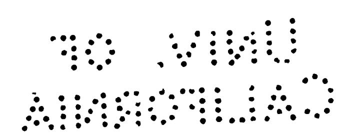
Docent am Technologischen Institut in St. Petersburg.

Assistent am chem. Laboratorium des Technol. Instituts in St. Petersb.



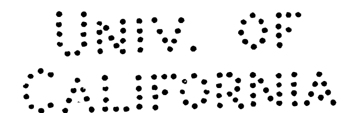
ST. PETERSBURG.
Verlag von Carl Ricker.
Nevsky Prospect, 14.
1891.





Дозволено цензурою. С.-Петербургъ, 18 октября 1891 года.

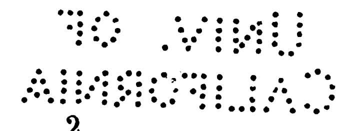
INHALT DES GANZEN WERKES:



EINLEITUNG.

Die Chemie beschäftigt sich mit der Erforschung [1]) homogener

1) Erforschen heisst: a) das Verhältniss des zu Erforschenden zu dem erkennen, was entweder durch unmittelbare Erkenntniss und die Erfahrung des alltäglichen Lebens gegeben oder das Resultat früheren Erforschens ist, also, Unbekanntes durch bereits Bekanntes bestimmen und ausdrücken; b) alles das messen, was überhaupt messbar und ein Zahlen-Verhältniss des zu Erforschenden zu Bekanntem und zu den Kategorien der Zeit, des Raumes, der Temperatur, Masse u. s. w. ausdrücken kann; c) die Stelle des zu Erforschenden in dem Systeme des Bekannten bestimmen, unter Benutzung sowol qualitativer als auch quantitativer Daten; d) nach gemessenen Grössen die empirische (durch Versuche gefundene, sichtbare) Abhängigkeit (Funktion oder «das Gesetz», wie zuweilen gesagt wird) von veränderlichen Grössen finden, z. B. die Abhängigkeit der Zusammensetzung von den Eigenschaften, der Temperatur von der Zeit, der Zeit von der Lage u. s. w.; e) Hypothesen über den wirklichen, ursächlichen Zusammenhang zwischen dem zu Erforschenden (Gemessenen oder Beobachteten) und seinem Verhalten zu Bekanntem oder zu den Kategorien der Zeit, des Raumes u. s. w. aufstellen; f) die logischen Folgen von Hypothesen durch Versuche prüfen und g) die Theorie des zu Erforschenden aufstellen, d. h. dieses letztere als eine direkte Folge aus Bekanntem und aus den Bedingungen und Kategorien, unter denen es besteht, ableiten. Erforschen lässt sich Etwas augenscheinlich nur dann, wenn ein Anderes als Ausgangspunkt, als Feststehendes, im Bewusstsein Vorhandenes gegeben ist, wie z. B. die Begriffe der Zahl, der Zeit, des Raumes, der Bewegung, der Masse. Diese primären oder Ausgangsbegriffe (Kategorien) sind zwar von der wissenschaftlichen Erforschung nicht als gänzlich ausgeschlossen zu betrachten, lassen sich aber vielfach für den Augenblick noch nicht derselben unterwerfen. Hieraus folgt, dass, wenn Etwas erforscht werden soll, immer ein Anderes, ohne Erforschen gegeben oder als bekannt angenommen sein muss. Als Beispiel können hier die Axiome der Geometrie dienen. Ebenso muss in den biologischen Wissenschaften die Fähigkeit der Organismen zur Vermehrung als ein seinem Wesen nach gegenwärtig noch nicht erklärbarer Begriff anerkannt werden. Auch bei der Erforschung der chemischen Erscheinungen muss gegenwärtig der Begriff des Elementes fast ohne jede weitere Analyse angenommen werden. Indem wir nun mittelst unserer Sinnesorgane das zunächst Sichtbare und der direkten Beobachtung Zugängliche erforschen, können wir uns der Hoffnung hingeben, dass anfangs Hypothesen und später auch Theorien darüber erscheinen werden, was jetzt noch als Grundlage des zu Erforschenden, aber selbst nicht Erforschbares angenommen werden muss. Die Alten dachten die wichtigsten, grundlegenden Kategorien der Forschung unmittelbar durch die Vernunft erfassen zu können, während alle Erfolge des modernen Wissens auf der soeben auseinandergesetzten Methode der Forschung, ohne Bestimmung «des Anfangs aller Dinge», beruhen. Auf diesem induktiven Wege fortschreitend, sind die exakten Wissenschaften bereits dahin gelangt, dass sie Vieles aus der Welt des



Stoffe [2]), aus denen alle Körper der Welt zusammengesetzt sind,

---

Unsichtbaren, durch die Sinnesorgane direkt nicht fassbaren (z. B. die allen Körpern eigene molekulare Bewegung, die Zusammensetzung der Himmelskörper und die Bahnen ihrer Bewegung, die Existenz von sinnlich nicht wahrnehmbaren Stoffen u. a.) sicher erkannt und das Erkannte bereits geprüft und zur Vergrösserung der dem Wohle der Menschen dienenden Mittel benutzt haben. Es ist daher die Zuversicht vorhanden, dass die induktive Forschungs-Methode eine vollkommenere ist, als die deduktive (von wenigem Unerforschbaren, aber als erkannt Angenommenen, zu dem vielen Fassbaren und der Beobachtung Zugänglichen fortschreitende) Methode, durch welche die Alten in der Vernunft die Welt zu erfassen gedachten. Indem die neuere Wissenschaft die Welt auf dem Wege der Induktion erforschte (von vielem Beobachteten zu dem wenigen Geprüften und sicher Feststehenden schreitend), hat sie es aufgegeben die absolute Wahrheit erkennen zu wollen; ihr Bestreben ist nur darauf gerichtet, das relativ Richtige zu erkennen und dadurch auf dem langsamen und schwierigen Wege der Forschung zu richtigen Schlussfolgerungen zu gelangen, deren Grenzen weder in der Natur der äusseren Dinge, noch in der eigenen Erkenntniss des Menschen zu ermessen sind.

2) Der Stoff oder die Materie ist das, was den Raum erfüllend, ein Gewicht besitzt, das also die Massen darstellt, die von der Erde und anderen Stoffmassen angezogen werden. Aus dem Stoffe bestehen die Naturkörper und an ihm gehen die Bewegungen und Erscheinungen in der Natur vor sich. Wenn man die Gegenstände, die in der Natur vorkommen und künstlich dargestellt werden, betrachtet und untersucht, bemerkt man leicht, dass einige derselben in allen Theilen ganz homogen sind, während andere aus einem Gemische von mehreren homogenen Körpern bestehen. Am leichtesten ist dies an den festen Körpern zu ersehen. Die Metalle, die in der Praxis benutzt werden (z. B. Gold, Eisen, Kupfer) müssen homogen sein, denn sonst sind sie brüchig und zu vielen Zwecken untauglich. Ein homogener Stoff besitzt in allen seinen Theilen die gleichen Eigenschaften; wird derselbe zerschlagen, so erhält man Bruchstücke, die ihrer Form nach wol verschieden, aber ihren Eigenschaften nach unter einander vollkommen gleich sind: Glas, gute Sorten von Zucker, Marmor, Salz u. a. können als Beispiele homogener Stoffe angeführt werden. Viel gewöhnlicher sind aber, sowol in der Natur, als auch in der Praxis die Beispiele von ungleichartigen Körpern. Ungleichartig ist der grösste Theil der Gesteine. In der dunklen Masse des Porphyrs sieht man oft hellere Stücke eines Minerales eingesprengt, das Feldspath genannt wird. In dem gewöhnlichen, rothbraunen Granite kann man grössere Stücke des Feldspaths unterscheiden, die mit dunklem, halbdurchsichtigem Quarze und biegsamen Blättchen von Glimmer gemengt sind. Nicht homogen sind auch die Pflanzen und Thiere. Die Blätter z. B. bestehen aus der Oberhaut, Fasern, fleischigen Theilen, Saft und einem grünen Farbstoffe. Dieses ist leicht zu sehen, wenn man ein dünnes, aus einem Blatte ausgeschnittenes Scheibchen unter dem Mikroskope betrachtet. Als ein ungleichartiges Produkt der Technik lässt sich das Pulver anführen, das man durch Vermischen von Schwefel, Salpeter und Kohle in bestimmten Verhältnissen darstellt. Auch viele Flüssigkeiten sind nicht homogen, wie sich dieses mittelst des Mikroskopes erkennen lässt. Ein Bluttropfen erscheint unter dem Mikroskope als eine farblose Flüssigkeit, in der rothe Körperchen schwimmen, die für das blosse Auge ihrer geringen Grösse wegen unsichtbar sind, die aber dem Blute die demselben eigene rothe Farbe verleihen. Die Milch ist gleichfalls eine durchsichtige Flüssigkeit, in der mikroskopische Fetttröpfchen suspendirt sind, die beim Abstehenlassen der Milch aufschwimmen und auf diese Weise den Rahm bilden. Beim Butterschlagen vereinigen sich die einzelnen Fetttröpfchen zu einer Masse. Aus einem jeden ungleichartigen Körper lassen sich die homogenen Stoffe, aus denen derselbe besteht, ausziehen. Aus dem Porphyre z. B. können, wenn derselbe zerschlagen wird,

sie untersucht die Umwandlungen dieser Körper in einander [3]) und die Erscheinungen, welche hierbei beobachtet werden [4]). Alle chemischen Veränderungen — Reaktionen [5]) — gehen nur bei vollständiger. inniger Berührung der reagirenden Stoffe vor sich [6]); bestimmt werden dieselben durch Kräfte, die den kleinsten, unsichtbaren Theilchen des Stoffes eigen sind. Es sind drei verschiedene Arten von chemischen Umwandlungen zu unterscheiden.

1) Die Vereinigung ist eine Reaktion, bei welcher aus zwei Körpern einer entsteht, oder, im allgemeinen, aus einer gegebenen Anzahl von Körpern eine geringere Zahl. So z. B. entsteht beim

---

die Feldspathstücke ausgelesen werden. In den Goldwäschereien wird das Gold von dem beigemengten Sande und Lehme durch Abschlämmen geschieden.

Die Chemie beschäftigt sich nur mit homogenen Körpern, die in der Natur vorkommen oder aus natürlichen und künstlichen Stoffen abgeschieden werden. Die verschiedenen in der Natur vorkommenden Gemische werden in den anderen Naturwissenschaften: der Geognosie, Botanik, Zoologie, Anatomie u a. betrachtet.

3) Unter Körper versteht man einen durch Flächen begrenzten und eine Form besitzenden Theil des Stoffes. Die Erde ist als ein Theil des Sonnensystems ein Körper. Krystalle, Pflanzen sind Körper; ebenso sind auch das Meer und die Luft Körper, wenn man die ganze Masse derselben, in der sie die Erde bedecken, in Betracht zieht. Der Stoff der Luft ist ein Gas mit einer Summe von Eigenschaften, ebenso wie das Wasser der Meere. Der Begriff des Stoffes ist augenscheinlich allgemeiner, als der des Körpers. Die Chemie beschäftigt sich nicht mit Körpern, sondern nur mit Stoffen. Die Worte (nicht die Begriffe) Körper und Stoff werden übrigens sehr oft verwechselt; man spricht von Körpern und versteht darunter Stoffe. So spricht man z. B. von einfachen und zusammengesetzten chemischen Körpern, obgleich hier das Wort «Stoff» benutzt und an Stelle von «einfacher Körper» «einfacher Stoff» gesagt werden müsste. Dieser unrichtige Sprachgebrauch hat sich aber so eingewurzelt, dass wol jeder Versuch einer Richtigstellung vergeblich bleiben würde.

4) Als Erscheinung ist alles das zu bezeichnen, was in der Zeit mit den Stoffen und Körpern vor sich geht. Die Erforschung der Erscheinungen an und für sich gehört in das Gebiet der Physik. Die Bewegung ist die ursprüngliche, am meisten verständliche Art der Erscheinungen, man ist daher bestrebt eine jede Erscheinung sich ebenso vorzustellen, wie die Bewegung. Die Mechanik, die die Bewegung erforscht, liegt allen anderen Naturwissenschaften zu Grunde, deren Streben infolge dessen darauf gerichtet ist, alle zu erforschenden Erscheinungen auf mechanische zurückzuführen. Gelungen ist dieses zuerst der Astronomie, die viele astronomische Erscheinungen auf rein mechanische zurückgeführt hat. Die Physik und Chemie, die Physiologie nnd Biologie gehen in derselben Richtung vor.

5) Von dem Worte Reaktion wird das Wort reagiren abgeleitet, das einwirken oder sich chemisch verändern bedeutet.

6) Wenn eine Erscheinung auf bemerkbare, sichtbare, messbare Entfernungen vor sich geht (wie z. B. die magnetische Anziehung und die allgemeine Gravitation), so gehört sie nicht zu den chemischen Erscheinungen. Diese letzteren gehen auf unmessbar kleinen, für das Auge und Mikroskop unsichtbaren Entfernungen vor sich; sie gehören also zu den wirklichen, molekularen Erscheinungen. Wenn innerhalb eines Körpers, ohne sichtbare Bewegung und ohne Einwirkung anderer Körper eine Stoffveränderung vor sich geht (wie z. B. in jungem Traubenweine, der beim Lagern das sogen. «Bouquet» erlangt), so kann diese Erscheinung wol zu den chemischen gehören, aber

Erwärmen [7]) von Eisen und Schwefel ein neuer Körper — das Schwefeleisen, in welchem. unter dem Mikroskop selbst bei der stärksten Vergrösserung, weder Schwefel- noch Eisentheilchen zu sehen sind. Vor der Reaktion kann aus dem Gemische das Eisen mittelst eines Magneten ausgezogen werden, der Schwefel mittelst öliger Flüssigkeiten [8]); überhaupt können beide Stoffe, so lange noch keine Vereinigung vor sich gegangen, auf mechanischem Wege getrennt werden; nach der Vereinigung jedoch durchdringen dieselben einander so innig, dass sie mechanisch nicht mehr zu trennen und nicht zu unterscheiden sind. In den meisten Fällen werden die Reaktionen der direkten Vereinigung von einer Wärmeentwickelung begleitet. Die gewöhnliche, Wärme entwickelnde Verbrennung besteht in der Vereinigung des brennenden Stoffes mit einem Theil der Luft (dem Sauerstoffe). Hierdurch entstehen Gase und Dämpfe, die in dem Rauche enthalten sind.

2) Die Zersetzungs-Reaktionen sind denen der Vereinigung entgegengesetzt, denn es entstehen bei denselben aus einem Stoffe zwei, oder, im allgemeinen, aus einer gegebenen Anzahl von Stoffen eine grössere Zahl. So z. B. erhält man beim Erhitzen des Holzes (ebenso wie der Steinkohle und vieler vegetabilischer und animalischer Stoffe) ohne Luftzutritt ein brennbares Gas, eine wässrige Flüssigkeit, Theer und Kohle. Auf dieselbe Weise werden, im Grossen, in Gasanstalten, Theer, Leuchtgas und Koks dargestellt [9]). Die Kalksteine, z. B. der Fliesenstein, die Kreide und der Marmor

---

der gewöhnliche Fall ist der, dass eine chemische Reaktion bei der gegenseitigen Einwirkung verschiedener Körper stattfindet, die von einander getrennt sind und die sich während der Reaktion durchdringen.

7) Man kann zu diesem Zwecke ein Stück Eisen in einem Schmiedeherde zum Glühen bringen und mit demselben dann ein Stück Schwefel berühren; hierbei erhält man geschmolzenes, flüssiges Schwefeleisen und es findet noch stärkeres Erglühen statt. Oder man vermischt direkt feine Eisenfeilspäne mit Schwefel-Pulver, im Verhältniss von 5 Theilen Eisen auf 3 Theile Schwefel, bringt das Gemisch in ein Glasrohr und erwärmt einen Theil des letzteren. Ohne Erwärmen findet keine Vereinigung desselben statt, hat aber die Reaktion in einem Theile des Gemisches begonnen, so geht sie auch durch die ganze Masse weiter, indem der zuerst erhitzte Theil, bei der Bildung von Schwefeleisen, die Wärme entwickelt, welche genügt, um die nächst benachbarten Theilchen auf die Temperatur zu bringen, die zum Beginne der Reaktion erforderlich ist. Die eintretende Temperaturerhöhung ist so gross, dass dabei das Glas weich werden kann.

8) Der Schwefel löst sich in vielen flüssigen Oelen, aber nur in geringer Menge; leichtlöslich ist derselbe in Schwefelkohlenstoff und einigen anderen Flüssigkeiten. Das Eisen ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich, letzterer kann daher zum Trennen des Schwefels vom Eisen benutzt werden.

9) Eine solche Zersetzung nennt man «trockene Desillation», weil hier, ebenso wie bei der Destillation, erwärmt wird und Dämpfe entstehen, die sich beim Abkühlen zu einer Flüssigkeit verdichten. Im Allgemeinen ist eine Zersetzung, bei der Wärme absorbirt wird, einer Veränderung des physikalischen Aggregat-Zustandes analog, z. B. dem Uebergange aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand.

zersetzen sich beim Erhitzen. indem sie Kalk zurücklassen und ein Gas bilden, das man Kohlensäure nennt. Eine ähnliche Zersetzung, aber bei einer viel geringeren, dünnes Glas noch nicht erweichenden Temperatur, geht mit dem grünen kohlensauren Kupfer vor sich, das in der Natur in dem Malachite enthalten ist. Dieses Beispiel wird später genauer beschrieben werden. Wenn bei den Vereinigungs-Reaktionen gewöhnlich Wärme entwickelt wird, so wird bei den Zersetzungs-Reaktionen umgekehrt gewöhnlich Wärme aufgenommen.

3) Die dritte Art der chemischen Reaktionen, bei welcher die Anzahl der reagirenden Körper gleich der der entstehenden ist, kann als eine gleichzeitige Zersetzung und Vereinigung betrachtet werden. Wenn z. B. die Körper A und B gegeben sind und aus ihnen die Körper C und D entstehen, so erhält man, unter der Annahme, dass A in D und E zersetzt wird und dass E sich mit B zu C verbindet, eine Reaktion, in welcher zwei Körper A oder DE und B genommen waren und zwei andere C oder EB und D entstanden sind. Solche Reaktionen müssen, im allgemeinen. Wechselzersetzungen genannt werden, und speziell, wenn zwei Stoffe zwei neue geben — Ersetzungs-Reaktionen (Substitutionen)[10]). Wenn z. B. in die wässrige Lösung des blauen Kupfervitriols ein Stück Eisen getaucht wird, so scheidet sich Kupfer aus und in der Lösung erhält man den grünen Eisenvitriol, welcher sich vom Kupfervitriol nur dadurch unterscheidet, dass in ihm das Kupfer durch Eisen ersetzt ist. Auf eine ähnliche Weise können das Eisen mit Kupfer. das Kupfer mit Silber überzogen werden; solche Reaktionen werden sehr oft in der Praxis benutzt.

Die chemischen Reaktionen, die in der Natur vor sich gehen und in der Technik benutzt werden, sind grösstentheils sehr komplizirt, weil sie aus vielen einzelnen, gleichzeitig vor sich gehenden Vereinigungen, Zersetzungen und Substitutionen bestehen. In dem so komplizirten Charakter der chemischen Erscheinungen

---

Deville vergleicht die vollständige Zersetzung mit dem Sieden und die theilweise, bei der ein Theil des Stoffes in Gegenwart seiner Zersetzungs- oder Dissoziationsprodukte nicht weiter zersetzt wird, mit dem Verdunsten.

10) Die Wechselzersetzungen können zuweilen auch nur mit einem Stoffe vor sich gehen, der sich dabei in einen neuen isomeren Stoff verwandeln kann. So z. B. gibt Schwefel, wenn er auf 250° erwärmt und dann in kaltes Wasser ausgegossen wird, beim Abkühlen eine weiche, braune Modification. Der gewöhnliche, durchsichtige, giftige, im Dunkeln (an der Luft) leuchtende Phosphor bildet nach dem Erwärmen auf 270° (in einer Verbrennen nicht unterhaltenden Athmosphäre, z. B. in Wasserdämpfen) eine undurchsichtige, rothe, nicht giftige und im Dunkeln nicht mehr leuchtende, isomere Modifikation. Solche Isomerie-Fälle zeigen die Möglichkeit von Umlagerungen innerhalb eines Körpers und werden durch eine andere Vertheilung der einzelnen Theile desselben bedingt, etwa analog der Art und Weise, wie aus einer gegebenen Anzahl von Kugeln, Figuren und Formen von verschiedenem Aussehen und verschiedenen Eigenschaften zusammengestellt werden können.



ist die Ursache zu suchen, dass trotz der vielen, schon längst bekannten und benutzten chemischen Reaktionen [11]) man dennoch viele Jahrhunderte hindurch keine chemischen Kenntnisse besass, d. h. dass man weder das Wesen der chemischen Veränderungen, die mit den Stoffen vor sich gehen, kannte, noch dieselben vorherzusehen oder nach Belieben zu leiten vermochte. Eine andere Ursache der späten Entwickelung des chemischen Wissens liegt darin, dass an vielen Reaktionen gasförmige Stoffe, namentlich Luft, theilnehmen. Einen richtigen Begriff von der Wägbarkeit der Luft und überhaupt der Gase, als eines besonderen, elastischen, durch das Bestreben sich in allen Richtungen auszubreiten charakterisirten Zustandes der Stoffe, erhielt man erst im XVI und XVII Jahrhundert. Nur nachdem diese Erkenntniss gewonnen war, konnte sich eine Wissenschaft der Umwandlungen der Stoffe entwickeln. Bis dahin, ohne richtige Vorstellung von dem unsichtbaren, aber dennoch wägbaren gas- und dampfförmigen Zustande der Stoffe konnte eine tiefer eindringende Kenntniss chemischer Vorgänge nicht erlangt werden, da unter den reagirenden und entstehenden Körpern die Gase übersehen wurden. So z. B. kann sich unter dem Eindruck der beobachteten Erscheinungen die Vorstellung bilden, dass ein Entstehen und Verschwinden von Stoff stattfinde. Es verbrennen ganze Massen von Holz und hinterlassen nur eine geringe Menge von Kohle und Asche; aus dem Samen, dessen Gewicht höchst unbedeutend ist, wächst ein grosser Baum hervor: in dem einen Falle verschwindet der Stoff scheinbar, in dem andern wird er neu erschaffen. Diese Schlussfolgerung ergibt sich nothwendigerweise, wenn die Bildung oder Absorption der für das Auge unsichtbaren Gase ausser Acht gelassen wird. Beim Verbrennen erleidet das Holz eine chemische Umwandlung in gasförmige Produkte, die in Form von Rauch entweichen. Der Stoff des Holzes verschwindet nicht, sondern wird nur durch den chemischen Prozess in den gasförmigen Zustand übergeführt. Dieses kann durch sehr einfache Versuche bestätigt werden. Wird nämlich der Rauch gesammelt, so bemerkt man, dass er Gase enthält, die sich von der Luft gänzlich unterscheiden; dieselben können z. B. weder Verbrennung, noch Athmen unterhalten. Beim Wägen dieser Gase ersieht man, dass sie ein grösseres Gewicht haben, als das Gewicht des verbrannten Holzes. Die Gewichtszunahme wird dadurch bedingt, dass beim Verbrennen die Bestandtheile des Holzes sich mit einem Theile der Luft verbinden; ebenso nimmt das Eisen beim Rosten an Gewicht zu. Beim

11) So z. B ist es schon längst bekannt gewesen, wie der Traubensaft, der eine zuckerähnliche Substanz (die Glykose) enthält, in Wein oder in Essig verwandelt werden kann, wie aus den in der Erdrinde vorkommenden Erzen Metalle gewonnen werden, wie aus erdigen Stoffen das Glas zu gewinnen ist u. s. w.



Verbrennen des Pulvers findet kein Verschwinden seines Stoffes statt, sondern nur eine Umwandlung in Pulvergase und Rauch. Auch beim Wachsen eines Baumes nimmt der Samen nicht aus sich selbst an Masse zu, sondern er wächst nur deshalb, weil er aus der Luft Gase und aus dem Boden, durch seine Wurzeln, Wasser, zugleich mit den darin gelösten Stoffen, aufnimmt. Aus diesen absorbirten Gasen und Flüssigkeiten bilden sich durch komplizirte chemische Prozesse die Pflanzensäfte und die festen Körper, welche den Pflanzen ihre Form geben. Durch die Pflanzen werden Gase und Flüssigkeiten in feste Körper verwandelt. In einem Gase, in dem die Bestandtheile der Luft fehlen, kann eine Pflanze nicht wachsen, sondern muss darin umkommen. Wenn feuchte Gegenstände trocken werden, an Gewicht abnehmen, überhaupt, wenn Wasser verdunstet, so wissen wir, das letzteres nicht verschwindet, sondern in die Atmosphäre übergeht, aus welcher es als Regen, Thau oder Schnee wieder niederfällt. Wird Wasser vom Boden aufgesogen, so verschwindet es auch da nicht, sondern sammelt sich im Erdreich und erscheint später als Quelle. Der Stoff erleidet also auf diese Weise nur veschiedene chemische und physikalische Umwandlungen, verändert Stelle und Form, aber weder verschwindet er, noch wird er neu erschaffen; seine Menge bleibt unverändert — für uns ist der Stoff unvergänglich. Diese einfache und grundlegende chemische Wahrheit festzustellen, gelang nur schwierig, einmal aber festgestellt, fand sie schnelle Verbreitung und erscheint uns jetzt so natürlich und einfach, wie viele durch Jahrhunderte bekannte Wahrheiten. Dass der Stoff ewig ist, vermutheten bereits die Gelehrten des XVII Jahrhunderts, wie z. B. Mariotte, aber sie vermochten nicht diesem Gesetze einen klaren Ausdruck zu geben und es dadurch zur Grundlage der wissenschaftlichen Forschung zu machen. Die Versuche, durch welche dieses einfache Gesetz erkannt wurde, sind in der letzten Hälfte des vorigen Jahrhunderts vom Begründer der modernen Chemie, dem französischen General-Pächter und Akademiker Lavoisier, ausgeführt worden. Die zahlreichen Untersuchungen dieses Gelehrten sind mit Hilfe der Wage angestellt worden, des einzigen Apparates, der eine direkte und genaue Beurtheilung der Menge des Stoffes ermöglicht.

Indem er jedesmal alle Stoffe und die zu den Versuchen benutzten Apparate wog und darauf auch das Gewicht der nach den chemischen Umwandlungen entstandenen Stoffe bestimmte, fand Lavoisier, dass die Summe der Gewichte der entstehenden Körper immer der der angewandten Körper gleich war, mit andern Worten: **dass der Stoff weder geschaffen wird, noch verschwindet, oder dass die Materie unvergänglich ist.** Der letztere Ausdruck schliesst natürlich eine Hypothese ein, aber er fasst

in kurzen Worten die folgende längere Definition in sich: bei allen unsern Versuchen und allen erforschten Naturerscheinnngen ist es kein einziges Mal gelungen zu beobachten, dass das Gewicht der entstandenen Stoffe (soweit die Genauigkeit unserer Wägungen geht) grösser oder kleiner geworden wäre, als dasjenige der angewandten; da nun das Gewicht proportional der Masse[12]) oder Menge des Stoffes ist, so folgt aus dem eben gesagten, dass es niemals gelungen ist, ein Verschwinden des Stoffes oder das Erscheinen einer neuen Menge desselben zu bemerken. Dieses Gesetz verleiht allen chemischen Untersuchungen eine besondere Genauigkeit, weil auf Grund desselben für jede chemische Reaktion eine Gleichung aufgestellt werden kann. Wenn man durch A, B, C u. s. w. das Gewicht der angewandten Körper und durch M, N, O u. s. w. das der entstehenden Körper bezeichnet, so erhält man die Gleichung:

$$A + B + C \ldots\ldots = M + N + O \ldots\ldots$$

Wenn daher das Gewicht eines der reagirenden oder entstehenden Körper unbekannt ist, so kann man aus der Gleichung das Gewicht dieses unbekannten Körpers finden. Behält man das Gesetz der Unvergänglichkeit der Materie beständig im Auge, so wird man niemals einen der reagirenden oder entstehenden Körper ganz ausser Acht lassen können; ein Uebersehen müsste sich sofort dadurch herausstellen, das die Summe der Gewichte der angewandten Körper nicht derjenigen der entstehenden gleich sein würde. Alle zu Ende des vorigen und im Laufe dieses Jahrhunderts gemachten Fortschritte in der Chemie beruhen auf dem Gesetze der Ewigkeit des Stoffes und es muss daher jeder an das Studium der Chemie Herantretende sich die durch dieses Gesetz ausgedrückte einfache Wahrheit vollkommen zu eigen machen. In Folgendem bringen wir einige Beispiele, die die Anwendung des Gesetzes der Unvergänglichkeit des Stoffes erklären.

1) Es ist allgemein bekannt, dass das Eisen in feuchter Luft rostet[13]) und dass es beim Erhitzen in der Luft sich mit Hammer-

12) Der Begriff der Masse des Stoffes erschien in bestimmter Form erst seit Galilei (der 1642 starb) und namentlich seit Newton (1643 bis 1727) während der berühmten Epoche der Entwickelung des induktiven Wissens, deren philosophische Begründung wir Bacon und Descartes verdanken. Bald nach dem Tode von Newton wurde am 26. August 1743 Lavoisier geboren, dessen Name im Zusammenhange mit Galilei und Newton genannt werden muss. Lavoisier's Ende fällt in die Schreckenszeit der grossen französischen Revolution. Lavoisier wurde zugleich mit 27 anderen Generalpächtern am 8. Mai 1794 (19. Floreal des II. Jahres der Republik) in Paris guillotinirt. Aber seine Arbeiten und Gedanken haben ihn unsterblich gemacht.

13) Indem man das Eisen mit einer Glasur (einem glasartigen Flusse), Lack, Hammerschlag, mit anderen nicht rostenden Metallen (z. B. Nickel), mit einer Schicht von Paraffin u. a. Stoffen bedeckt, verhindert man den Zutritt der Luft und Feuchtigkeit und schützt es auf diese Weise vor dem Rosten.

schlag bedeckt, welcher ebenso wie der Rost eine erdige Substanz darstellt, ähnlich den Eisenerzen, die in der Erde vorkommen und aus denen das Eisen gewonnen wird. Wird das Eisen vor und nach der Bildung des Hammerschlages oder Rostes gewogen, so kann man sich überzeugen, dass das Gewicht des Metalles zunimmt[14]). Es ist leicht festzustellen, dass diese Gewichtszunahme bei Bildung der erdigen Substanz aus dem Eisen auf Kosten der Luft vor sich geht und zwar, wie Lavoisier gezeigt, auf Kosten desjenigen Bestandtheiles derselben, welcher Sauerstoff genannt wird und welcher die Verbrennung unterhält, wie weiter unten gezeigt werden wird. Im luftleeren Raume oder in Gasen, die nicht den Sauerstoff der Luft enthalten, wie z. B. im Wasserstoff und Stickstoff, findet in der That keine Rostbildung statt. Wenn man nicht wägen würde, so könnte man die Mitwirkung des Sauerstoffs bei dem Uebergange des Eisens in erdige Stoffe ganz übersehen, wie es vor Lavoisier auch wirklich der Fall war, weshalb man sich Erscheinungen, die der eben beschriebenen ähnlich waren, nicht erklären konnte. Dank dem Gesetze der Unvergänglichkeit des Stoffes folgt aus der Gewichtszunahme des Eisens bei der Bildung des Hammerschlages, dass derselbe komplizirter als das Eisen ist und dass bei seiner Bildung eine Vereinigung vor sich geht. Ohne Erforschung der quantitativen Seite (des Gewichts) und ohne Kenntniss der Wägbarkeit der Luft und deren Fähigkeit an den

---

14) Ein Versuch dieser Art lässt sich leicht ausführen, wenn man ganz feine (nicht verrostete) Eisenfeilspäne nimmt (gewöhnlich müssen dieselben mit Aether zur Entfernung von anhaftendem Fette ausgezogen, getrocknet und durch ein feines Sieb gesiebt werden; angewandt wird nur das feinste Pulver). Solche Späne können in der Luft direkt brennen (sich oxydiren und Hammerschlag bilden), namentlich dann, wenn sie an einen Magneten gehängt werden. Ein massives Stück Eisen brennt nicht, während das lockere Pulver wie Zunder glimmt. Man befestigt an den einen Arm einer ziemlich empfindlichen Wage, über deren Schale, einen hufeisenförmigen Magnet (mit den Polen nach unten) und lässt von demselben die feinen Eisenfeilspäne (die auf einem Blatt Papier genähert werden) anziehen, die in Form eines Bartes oder einer Franze hängen bleiben. Etwa herabfallende Späne müssen auf die Wagschale kommen, damit keine zufällige Gewichts-Veränderung eintrete. Durch Auflegen der entsprechenden Gewichte auf die andere Schale wird die Wage in das Gleichgewicht gebracht. Werden nun die Späne durch die Flamme eines Lichtes oder einer Lampe entzündet, so kommen sie in's Glühen, bedecken sich mit dem Oxyde und der den Magneten tragende Arm der Wage wird sich senken; selbstverständlich müssen alle beim Glühen herabfallende Eisentheilchen auf die Wagschale kommen. Aus $5\frac{1}{2}$ Theilen der Eisenfeilspäne müssen bei vollständiger Verbrennung ungefähr $7\frac{1}{2}$ Theile (dem Gewichte nach) an Hammerschlag entstehen. Wenn also an dem Magnet etwa 5 Gramm Eisen hängen werden, so muss die stattfindende Gewichtszunahme deutlich zu sehen sein, wenn die benutzte Wage Theile eines Grammes anzeigt. Dieser Versuch lässt sich so leicht und schnell ausführen, dass er bequem dazu benutzt werden kann, um zu zeigen, dass die Gewichtszunahme auf Kosten der Luft vor sich geht und dass letztere hierbei mit dem Eisen einen festen Körper — den Hammerschlag bildet.



Verbrennungs-Reaktionen Theil zu nehmen, konnte diese chemische Umwandlung nur ganz unrichtig erklärt werden; es konnte z. B. der Hammerschlag als ein einfacherer Körper, als das Eisen angesehen und die Bildung desselben dadurch erklärt werden, dass aus dem Eisen etwas entweiche. Vor Lavoisier wurde in der That angenommen, dass das Eisen einen besondern Stoff enthalte, der Phlogiston genannt wurde. Der Hammerschlag sollte, nach dieser Anschauung, unter Ausscheidung dieses hypothetischen Phlogistons entstehen.

2) Das käufliche grüne, kohlensaures Kupfer genannte, Pulver, eben so wie der allgemein als Malachit bekannte Stein, der zu Schmuckgegenständen und (als Erz) zur Kupfer-Gewinnung benutzt wird, verwandelt sich beim Glühen in eine schwarze Substanz [15]). Dieselbe bildet sich auch beim Glühen des metallischen Kupfers an der Luft, d. h. sie bildet den Hammerschlag oder das Oxyd des Kupfers. Das Gewicht des zurückbleibenden schwarzen Kupferoxyds ist geringer, als das des angewandten Kupfersalzes, daher schliessen wir, dass die hierbei vor sich gehende Reaktion eine Zersetzung ist und dass bei derselben aus dem angewandten grünen Pulver etwas entweicht. Wird nämlich die Oeffnung des Gefässes, in dem das Erwärmen vorgenommen wird, mittelst eines Korkes gut verschlossen und durch letztern ein Gasableitungsrohr [16]) gesteckt, dessen Ende in Wasser getaucht wird, so kann man bemerken, dass das kohlensaure Kupfer beim Glühen ein Gas bildet, das durch das Gasleitungsrohr aus dem Wasser in Bläschen ent-

15) Am bequemsten nimmt man zu diesem Versuche das kohlensaure Kupfer, das man sich selbst in Form eines grünen Pulvers darstellen kann, indem man zu einer Kupfervitriol-Lösung eine Lösung von Soda zusetzt. Der entstehende Niederschlag muss auf einen Filter gebracht (wie im 4-ten Beispiele beschrieben), mit Wasser ausgewaschen und getrocknet werden. Das kohlensaure Kupfer zersetzt sich in Kupferoxyd und Kohlensäuregas bei einer relativ so niedrigen Temperatur, dass die Zersetzung schon in Glasgefässen beim Erwärmen über der Lampe vor sich geht. Zu diesem Zwecke lässt sich eine dünnwandige, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre, ein Probirrohr (s. Figur 1) oder eine sogen Retorte (Fig. 2) verwenden. Der Versuch wird in der Weise ausgeführt, wie es im 3. Beispiele beschrieben ist und das Kohlensäuregas über einer Wanne aufgesammelt (s. weiter unten).

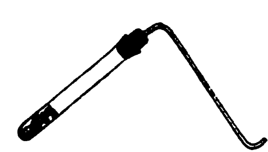


Fig. 1. Probirröhrchen, in welches mittelst eines durchbohrten Korkes eine Glasröhre eingestellt ist, um Gase aufsammeln zu können, z. B. das Gas, das bei der Zersetzung des kohlensauren Kupfers entsteht.

16) Die Gasableitungsröhren werden gewöhnlich aus Glas von verschiedenem Durchmesser und verschiedener Wandstärke hergestellt. Enge, dünnwandige Röhren lassen sich leicht biegen, wenn man die zu biegende Stelle im Feuer, namentlich in einer Leuchtgas- oder einer Spiritus-Flamme erhitzt sie können leicht an einer bestimmten Stelle zerschnitten werden, indem man sie mit einer Feile anfeilt und dann zerbricht oder auseinanderzieht. Diese Eigenschaften der Glasröhren, ihre Undurchdringbarkeit und Durchsichtigkeit, ebenso wie ihre Härte und

weicht. Wie weiter unten gezeigt werden wird, kann dieses Gas leicht aufgesammelt werden, wobei man sich dann überzeugen kann, dass dasselbe von der Luft ganz verschieden ist; so z. B. erlischt in dem Gase ein brennender Span ebenso, als wenn derselbe in Wasser getaucht würde. Wenn man sich nicht durch Wägen überzeugen würde, dass ein Ausscheiden von Stoff stattfindet, so könnte man leicht die Bildung dieses Gases übersehen, weil dasselbe durchsichtig und farblos, wie die Luft ist und, folglich, auch ohne gleich zu bemerkende Erscheinungen entweicht. Das sich ausscheidende Gas kann man wägen[17]) und sich überzeugen, dass die Summe der

---

regelmässige cylindrische Form bieten manche Bequemlichkeit bei chemischen Arbeiten. An Stelle der Glasröhren kann man natürlich auch Strohhalme und Röhren aus Kautschuk oder Metall u. a. anwenden. Mit solchen Röhren lassen sich aber nur schwierig gutschliessende Verbindungen herstellen; auch sind dieselben für Gase



Fig. 2. Retorten; die erste ist mit einer besonderen Oeffnung, einem Tubulus, versehen und daher tubulirte Retorte genannt. Der Tubulus dient zum Eingiessen von Flüssigkeiten, Einstellen eines Thermometers und, nöthigenfalls, zum Einleiten von Gas in die Retorte.

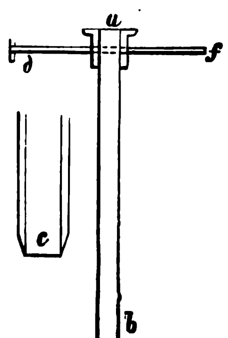


Fig. 3. Korkbohrer, der aus einem offenen Messingrohre ab besteht. Das obere Ende ist mit einer Oeffnung zum Einbringen eines stählernen Stiftes df versehen, der beim Bohren als Handhabe benutzt wird. Mittelst dieses Bohrers erhält man in Korken cylindrische Bohrungen zum Einsetzen von Glasröhren.

nicht undurchlässig. Gläserne Gasleitungsröhren können mit den verschiedenen Gefässen ganz hermetisch (undurchlässig für Gase) verbunden werden. Zu diesem Zwecke werden die Glasröhren in weiche, dichtschliessende Korke gesteckt, deren durchbohrte Oeffnungen im Durchmesser enger sein müssen, als die Röhren. Wenn die Korke die richtige Form besitzen, regelrecht durchbohrt sind und beim Einsetzen zusammengedrückt werden, so erhält man einen hermetischen Verschluss. Um die Korke vor der Einwirkung von Gasen zu schützen, werden sie zuweilen vor der Benutzung mit geschmolzenem Paraffin getränkt. Oft benutzt man auch Kautschukpropfen.

17) Gase können ebenso, wie alle anderen Körper, gewogen werden, aber ihrer Leichtigkeit und der Unmöglichkeit wegen grössere Mengen zu nehmen, können dazu nur sehr empfindliche Wagen benutzt werden, d. h. Wagen, die bei bedeutender Belastung geringe Gewichts-Veränderungen anzeigen, z. B. bei 1000 Grammen Belastung Hundertstel und Tausendstel eines Gramme (Centi- und Milligramme). Zum Wägen von Gasen werden Glasballons mit dichtschliessenden Hähnen angewandt (dass der Verschluss in Ordnung ist, muss besonders geprüft werden). Zuerst wird aus dem Ballon mittelst einer Luftpumpe (z. B. einer Quecksilberpumpe) die Luft ausgepumpt, worauf bei geschlossenem Hahne der leere Ballon gewogen wird. Da letzterer hierbei den Luftdruck auszuhalten hat, so müssen seine Wände, da-

Gewichte des schwarzen Kupferoxydes und des Kohlensäuregases gleich dem Gewicht des angewandten kohlensauren Kupfers ist [18]). Auf dieselbe Weise kann man sich jedes mal durch Erforschung der Reaktionen von der Richtigkeit des Gesetzes der Ewigkeit des Stoffes überzeugen.

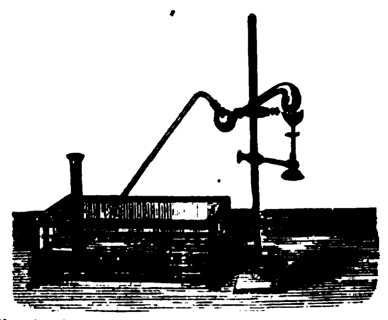


Fig. 4. Apparat zur Zersetzung des rothen Quecksilberoxyds 1/15. (Beschreibung s. im Texte).

3) Ebenso zersetzt sich, nur bei stärkerem Erhitzen und etwas langsamer, unter Ausscheidung eines besonderen Gases — des Sauerstoffes — auch das rothe Quecksilberoxyd, das sich gleichfalls wie Hammerschlag beim Erwärmen des Quecksilbers an der Luft bildet. Um dieses zu zeigen, wird eine mit Quecksilberoxyd gefüllte Glasretorte [19]) genommen; ihr Hals wird mittelst eines festschliessenden Korkes mit einer Glaskugel verbunden, in deren andere Oeffnung durch einen dichten Kork ein nach unten gebogenes Gasleitungsrohr eingesetzt wird, wie aus der beigegebenen Figur 4 zu ersehen ist.

---

mit sie nicht zerdrückt werden, ziemlich dick sein. Am geeignetsten sind kugelförmige Glasgefässe, da sie bei sonst gleichen Bedingungen am besten dem Zerdrücken widerstehen. Wird in den leeren Ballon das abzuwägende Gas eingelassen, so muss sein Gewicht eine dem Gewichte dieses Gases entsprechende Zunahme erfahren. Um aber hierbei das richtige Gewicht zu erfahren, darf in der die Wage umgebenden Luft keine Veränderung der Temperatur und des Druckes vor sich gehen, weil der Ballon beim Wägen in der Luft an Gewicht verliert und dieser Gewichtsverlust beim Wechsel der Dichte der äusseren Luft verschieden sein wird. Bei allen Wägungen müssen daher das Volumen und Gewicht der verdrängten Luft bekannt sein, ausserdem müssen die Temperatur, Tension und Feuchtigkeit derselben beobachtet werden, wie theilweise weiter unten erklärt werden wird und genauer in den Lehrbüchern der Physik nachzulesen ist. In Anbetracht der Komplizirtheit aller dieser Operationen wird die Masse eines Gases am öftesten durch Messen des Volumens bestimmt, vorausgesetzt, dass die Dichte desselben oder das Gewicht der Volumeinheit bekannt ist.

18) Das abzuwägende kohlensare Kupfer muss trocken sein, widrigenfalls erhält man bei der Zersetzung ausser dem Kupferoxyde und Kohlensäuregase, noch Wasser. Beim Malachit geht das Wasser in dessen Zusammensetzung ein und muss folglich in Betracht gezogen werden. Das bei der Zersetzung entstehende Wasser kann vollständig durch Absorption mittelst Schwefelsäure und Chlorcalcium gesammelt werden, wie später nachgewiesen wird. Um das Salz zu trocknen, muss dasselbe bei einer Temperatur von 100° bis zu konstantem Gewicht erwärmt oder unter der Glocke einer Luftpumpe über Schwefelsäure stehen gelassen werden, was gleichfalls später beschrieben werden wird. Da das Wasser sich überall vorfindet und von vielen Körpern aus der Luft absorbirt wird, so darf die mögliche Anwesenheit desselben niemals ausser Acht gelassen werden.

19) Da zur Zersetzung des rothen Quecksilberoxyds eine so hohe, der Rothgluth nahe kommende Temperatur, bei welcher das gewöhnliche (leicht schmelzbare) Glas weich wird, erforderlich ist, so muss zu dem Versuche eine Retorte (oder ein Probirrohr) aus schwer scmelzbaren Glase angewandt werden, die eine

Das offene Ende des Gasrohres wird in ein Gefäss mit Wasser getaucht, das Wanne [20]) genannt wird. Wenn sich in der Retorte Gase auszuscheiden anfangen, so werden sie keinen andern Ausgang finden, als durch das Gasrohr und das Wasser der Wanne; das Gas wird daher als im Wasser aufsteigende Bläschen zu sehen sein. Beim Erhitzen der Retorte mit Quecksilberoxyd entweicht zuerst Luft, die sich durch das Erwärmen ausdehnt, und darauf ein besonderes Gas, der Sauerstoff. Das sich ausscheidende

---

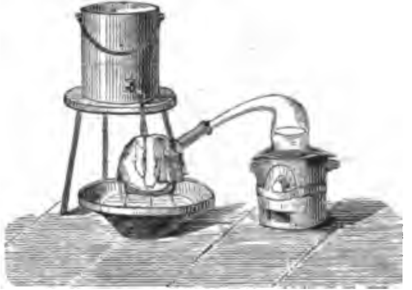
solche Temperatur, ohne weich zu werden, aushalten kann. Aus demselben Grunde muss eine Lampe benutzt werden, die eine starke Hitze und eine grosse Flamme gibt, welche den Boden der Retorte umfassen kann; am geeignetsten ist eine möglichst kleine Retorte.

20) Die Gaswannen können natürlich aus beliebigem Materiale angefertigt werden (aus Metall. Porzellan, Thon u. a.) aber gewöhnlich benutzt man gläserne, wie auf der Figur 4 abgebildet, damit das in der Wanne Vorsichgehende beobachtet werden kann. Aus diesem Grunde und weil Glassachen leicht rein zu halten und bequem zu handhaben sind, sowie auf das Glas sehr viele Stoffe nicht einwirken, die andere Materialien (z. B. Metalle) angreifen, werden bei chemischen Untersuchungen Glasgefässe allen anderen vorgezogen. Ohne ein Zerspringen befürchten zu müssen, kann man in Glasgefässen unter Beobachtung folgender zwei Bedingungen erhitzen: erstens müssen die



Fig. 5. Kolben und Gläser: a ist ein gewöhnliches, bei chemischen Arbeiten benutztes Becherglas, b ein Becherkolben, c ein Kolben mit flachem Boden und d ein Rundkolben.


Fig. 6. Apparat zum Destilliren unter vermindertem Drucke. Der Kolben, aus dem destillirt wird, ist mit der Vorlage verbunden, die abgekühlt werden kann und die mit einem grossen Ballon verbunden ist, aus welchem die Luft ausgepumpt wird.


Fig. 7. Destillation aus einer gewöhnlichen Retorte welche auf einem Kohlenbecken erwärmt wird und deren Hals direkt in die Vorlage, die durch darauf fliessendes Wasser gekühlt wird, eingestellt ist.

Gas ist leicht zu sammeln. Zu diesem Zwecke nimmt man ein Gefäss (einen gewöhnlichen Cylinder, wie aus der Figur 4 ersichtlich), füllt es bis an den Rand mit Wasser, verschliesst es, stürzt es um und taucht es mit der Oeffnung ins Wasser. Wird jetzt der Cylinder unter Wasser geöffnet, so verhindert der von der Luft auf das Wasser in der Wanne ausgeübte Druck das Ausfliessen des Wassers aus dem Cylinder. Die Oeffnung des Cylinders wird über die Mündung des Gasleitungsrohres gebracht, so dass die aus letzterem entweichenden Bläschen in den Cylinder gelangen müssen. Auf diese Weise werden Gase aufge-

---

zum Erwärmen bestimmten Glasgefässe, z. B. Retorten, Probircylinder, Kolben, Gläser, Ballons u. a. aus dünnem (und dazu reinem) Glase gemacht sein, denn sonst springen sie infolge der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit des Glases; zweitens müssen die zu erwärmenden Gefässe mit einer Flüssigkeit oder Sand umgeben werden (wie aus Zeichnung 6 zu ersehen), was man Erwärmen im Bade nennt, oder sie müssen in einem, aus brennenden Kohlen kommendem, heissen Gasstrome (ohne die Kohlen zu berühren Fig. 7), oder in der Flamme einer nicht russenden Lampe erhitzt werden. Ein kalter Gegenstand in ein gewöhnliches Licht oder eine Flamme gebracht, bedeckt sich mit Russ, der ein schlechter Wärmeleiter ist; daher können mit Russ bedeckte Glasgefässe leicht springen. Man benutzt gewöhnlich Spirituslampen, deren Flamme keinen Russ giebt oder Gasbrenner von besonderer Konstruktion. (Fig. 8). In solchen Brennern wird das Leuchtgas zuerst mit Luft gemischt und brennt mit einer blassen, nicht leuchtenden und nicht russenden Flamme. Uebrigens lassen sich auch die gewöhnlichen (Kerosin- oder Benzin-) Lampen ganz gefahrlos zum Erwärmen benutzen, wenn nur das zu erwärmende Gefäss nicht direkt in die Flamme, sondern in den aufsteigenden heissen Gasstrom gestellt wird. In allen Fällen muss aber ein Glasgefäss anfangs sehr vorsichtig erwärmt werden und darf die Temperatur nur allmählich, nicht auf einmal, gesteigert werden, wenn kein Springen eintreten soll.

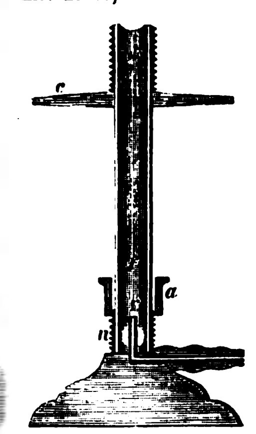


Fig. 8. Bunsen'scher Gasbrenner (nebenstehend im Durchschnitt). Das Leuchtgas wird mittelst eines auf die Röhre m aufzusetzenden Kautschukschlauches in den Brenner eingeleitet und strömt aus der feinen Oeffnung r in das weitere Rohr df, in welchem es sich mit Luft vermischt, die durch die Oeffnungen n eindringt. Das Gemisch von Gas und Luft wird an der oberen Brennermündung entzündet. Mittelst der Trommel a, durch welche die Oeffnungen n verdeckt werden können, regulirt man den Luftzutritt. Die Oeffnungen q und s dienen zum Befestigen des Brenners auf einem gabelförmigen Gestell. Auf den Kranz cc wird ein Schornstein bb aufgesetzt, um das Flackern der Flamme zu verhindern.

fangen[21]). Wenn sich in dem Cylinder eine genügende Menge von Gas angesammelt hat, so lässt sich zeigen, dass sich in diesem Falle keine Luft, sondern ein eigenthümiches Gas gebildet hat, das die Fähigkeit besitzt besonders gut die Verbrennung zu unterhalten. Um dieses zu zeigen, wird der Cylinder, so lange er noch im Wasser ist, geschlossen, darauf herausgenommen, mit der Oeffnung nach oben gestellt und in denselben ein glimmender Span gebracht. In der Luft erlischt bekanntlich derselbe, aber in dem aus dem rothen Quecksilberoxyde entstandenen Gase beginnt er hell und energisch zu brennen; dies beweist die Fähigkeit dieses Gases die Verbrennung energischer als Luft zu unterhalten und gibt die Möglichkeit, dasselbe von letzterer zu unterscheiden. Beim Erhitzen des rothen Quecksilberoxydes bemerkt man, ausser der Bildung des Sauerstoffes, das Erscheinen von metallischem Quecksilber, welches beim Erwärmen sich in Dampf verwandelt und in den kältern Theilen der Retorte (und in der zwischen der Retorte und dem Gasrohr angebrachten Kugel) sich in Form eines Spiegels oder in Tröpfchen niederschlägt. Man erhält also aus dem rothen Quecksilberoxyd beim Erhitzen zwei Körper: Quecksilber und Sauerstoff. Aus einem Körper sind zwei neue entstanden, d. h. es ist eine Zersetzung vor sich gegangen. Schon vor Lavoisier verstand man Gase zu sammeln und zu untersuchen, er war es jedoch, der zuerst die wirkliche Rolle der Gase in vielen chemischen Umwandlungen aufklärte, während dieselben bis dahin nicht richtig verstanden oder gar nicht erklärt, sondern nur in ihren sichtbaren Erscheinungen beobachtet wurden. Für die Geschichte der Chemie zu Lavoisier's Zeiten hat der oben beschriebene Versuch mit dem rothen Quecksilberoxyd eine besondere Wichtigkeit, weil das hierbei erhaltene Sauerstoffgas in der Luft enthalten ist und eine sehr wichtige Rolle in der Natur spielt, so namentlich beim Athmen der Thiere, beim Verbrennen der Körper in der Luft und bei der Bildung von Metalloxyden (Rost oder Hammerschlag), d. h. erdiger, den zur Gewinnung von Metallen dienenden Erzen ähnlicher Substanzen. Diese Oxyde nannte man damals auch Erden, Kalke — daher die Ausdrücke Kalzination, kalziniren. Das Gesetz der Unvergänglichkeit des Stoffes konnte durch Wägungen nicht eher entdeckt und bestätigt werden, als man eine Erklärung für die Rolle der Luft

21) Um den Cylinder nicht beständig in der Hand zu halten, wird sein offenes Ende breiter gemacht (und geschliffen, damit es mit einer glatt geschliffenen Glasplatte dicht verschlossen werden kann), er wird dann auf einen besonderen Glasuntersatz gestellt, der in der Wanne unter der Oberfläche des Wassers, aber über dem Boden der Wanne angebracht ist. Ein solcher Untersatz wird Brücke genannt. Er enthält mehrere Oeffnungen; unter eine derselben wird das Gasleitungsrohr gebracht und darüber der Cylinder gestellt, der zum Auffangen des Gases dient.



und den Antheil des Sauerstoffes an vielen chemischen Erscheinungen, die aus der Erfahrung (beim Verbrennen, Athmen) oder aus den Untersuchungen früherer Beobachter (Umwandlung der Metalle in ihre Erden oder Oxyde) bekannt waren, gefunden hatte.

4) Um noch ein Beispiel für chemische Umwandlungen und die Anwendbarkeit des Gesetzes der Erhaltung des Stoffes zu bringen, wollen wir die Reaktion zwischen Kochsalz und Höllenstein betrachten. Letzterer dient bekanntlich zum Beizen von Wunden. Beide Stoffe lösen sich in Wasser. Mischt man ihre durchsichtigen Lösungen, so bemerkt man sofort die Bildung eines festen, weissen Stoffes, welcher in Wasser unlöslich ist und sich zu Boden senkt. Dieser aus der Lösung sich ausscheidende Stoff kann durch Abfiltriren leicht von der Lösung getrennt werden. Zu diesem Zwecke bringt man in einen Glastrichter (Fig. 9) ein kreisförmiges Stück ungeleimten Papiers, das in der Weise zusammengefaltet und auseinander gebreitet ist, dass man einen papiernen Konus erhält, in den die zu filtrirende trübe Flüssigkeit gegossen wird. Durch das Papier (den Filter) geht dann die klare Lösung und auf demselben bleibt das in der Flüssigkeit suspendirte und sie trübende Pulver. Wird dieses Pulver getrocknet, so erweist es sich als eine von den ursprünglich genommenen ganz verschiedene Substanz, was schon aus seiner Unlöslichkeit im Wasser zu ersehen ist. Wird die durch den Filter gegangene Flüssigkeit eingedampft, so bemerkt man, dass sie ebenfalls eine neue Substanz enthält, die sich sowol vom Kochsalz, als auch vom Höllenstein unterscheidet, aber gleich ihnen in Wasser löslich ist. Somit waren zwei in Wasser lösliche Substanzen: der Höllenstein und das Kochsalz genommen worden, aus denen durch ihre gegenseitige chemische Einwirkung zwei neue Körper entstanden: ein in Wasser unlöslicher und ein in Lösung bleibender. Da hier aus zwei Körpern zwei neue gebildet werden, so ist dies eine Ersetzungs-Reaktion. Das Wasser diente nur dazu die reagirenden Substanzen in den flüssigen und leicht beweglichen Zustand überzuführen.


Fig. 9. Filtration. Aus der Schale wird die trübe Flüssigkeit in den das Papierfilter enthaltenden Trichter gegossen, wobei durch das Filter das klare Filtrat geht, während auf dem Papier das abzufiltrirende Pulver zurückbleibt. Um Verluste durch Verspritzen zu vermeiden, giesst man längs eines Glasstabes.

Wenn man Höllenstein und Kochsalz trocknet [22]) und von

22) Das Trocknen ist zur Entfernung des Wassers nöthig, das in den Salzen

erstermungefähr 170 Gewichtstheile (Gramme) von letzterm $58^1/_2$ Gramm nimmt[23]), so erhält man $143^1/_2$ Gramm unlösliches Chlorsilber und 85 Gramm lösliches salpetersaures Natrium. Die Summe der Gewichte der in Reaktion getretenen und der entstandenen Körper erweist sich als dieselbe, gleich $228^1/_2$ Gramm, wie es das Gesetz der Unvergänglichkeit des Stoffes erfordert.

Es fragt sich nun, ob es eine Grenze für die verschiedenen chemischen Umwandlungen gibt oder, wenn dieselben unbegrenzt sind, ob es möglich ist aus einem gegebenen Stoffe eine demselben gleiche Menge eines jeden andern Stoffes zu erhalten? Die Frage läuft also darauf hinaus, ob es eine ewige, unbegrenzte Umwandlung einer Matérie in alle andern giebt, oder ob diese Umwandlungen begrenzt sind? Wir treten hier an die zweite Hauptfrage der Chemie heran, an die Frage von der Qualität des Stoffes, die augenscheinlich mehr Schwierigkeiten bietet, als die von der Quantität desselben. Auf eine einfache Weise kann diese Frage nicht entschieden werden, denn wenn man sieht, wie aus der Luft und den Elementen des Bodens die verschiedenartigen Bestandtheile der Pflanzen entstehen, wie das Eisen n Farben umgewandelt wird, z. B. in Tinte, Berlinerblau u. s. w., so kann man annehmen, dass diese qualitativen Umwandlungen des Stoffes kein Ende nehmen. Andrerseits hat die tägliche Erfahrung zur Erkenntniss geführt, dass aus Steinen keine Nahrungsmittel, aus Kupfer kein Gold u. s. w. gemacht werden können. Eine bestimmte Antwort kann man nur von einer genaueren Erforschung der einzelnen Thatsachen erwarten. Zu verschiedenen Zeiten wurde diese Frage verschieden beant-

---

enthalten sein kann (s. Anmerk. 18). Wenn die angewandten und entstehenden Stoffe getrocknet werden, so kann das zum Lösen dienende Wasser, das beim Trocknen entfernt wird, in beliebiger Menge genommen werden.

23) Das genaue Gewicht der einwirkenden und entstehenden Körper lässt sich nur sehr schwierig feststellen, und zwar nicht nur infolge der möglichen Fehlerhaftigkeit der Wage und der Gewichte, die zum Wägen benutzt werden (eine jede Wägung ist nur innerhalb der Empfindlichkeits-Grenzen der Wage genau) und der schwer anzubringenden Korrektionen auf den leeren Raum, wobei das Gewicht der Luft berücksichtigt werden muss, die von den Gefässen und den darin befindlichen, zum Wägen kommenden Körpern und auch von den Gewichtsstücken verdrängt wird, sondern auch infolge der hygroskopischen Eigenschaften vieler Körper (und Gefässe), die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen und endlich desswegen, weil es nicht leicht ist bei den vielen, zur Erlangung des endgültigen Resultates erforderlichen Operationen (dem Filtriren, Verdampfen, Trocknen u. a.) nichts zu verlieren. Bei sehr genauen Wägungen werden alle diese Umstände in Betracht gezogen, aber ihre Beseitigung erfordert viele spezielle Vorsichtsmassregeln, die bei gewöhnlichen Untersuchungen nicht zugänglich sind. Es werden sich daher die (durch chemische Formeln ausgedrückten) Gewichtsmengen, welche der Wirklichkeit entsprechen (immerhin aber mit gewissen wahrscheinlichen, möglichen und unvermeidlichen Abweichungen) unter gewöhnlichen Umständen nur mehr oder minder annähernd bestimmen lassen.

wortet. Die früher am meisten verbreitete Ansicht war die, dass alles Sichtbare aus vier Elementen: aus Luft, Wasser, Erde und Feuer bestehe. Diese Ansicht stammt aus Asien, von wo sie zu den Griechen überging und mit besonderer Vollständigkeit von Empedokles (gegen 460 v. Chr.) dargelegt wurde. Aus der Annahme von so wenigen Elementen konnte leicht der Schluss gezogen werden, dass das Gebiet der möglichen chemischen Umwandlungen, wenn auch nicht unendlich, so doch höchst umfangreich sei. Eine solche Ansicht war nicht das Ergebniss direkter Beobachtungen, sondern gründete sich mehr auf Spekulationen der Philosophen. Ihr zu Grunde lag augenscheinlich die nahe liegende Eintheilung der Körper in Gase (wie Luft), Flüssigkeiten (wie Wasser), und feste Körper (wie Erde). Wie es scheint, waren es arabische Gelehrte, die zuerst auf experimentellem Wege zur Entscheidung der oben aufgestellten Frage schritten. Ueber Spanien brachten die Araber den Eifer zur Erforschung ähnlicher Fragen nach Europa und von der Zeit an erschienen viele Adepten dieser Wissenschaft, die damals als Geheimlehre galt und Alchemie genannt wurde. Ohne ein streng und genau festgestelltes Gesetz zum Ausgangspunkte ihrer Untersuchungen zu besitzen, gelangten die Alchemiker zu den abweichendsten Resultaten. Höchst verdient machten sie sich dadurch, dass sie eine Menge von Versuchen anstellten und viele neue Umwandlungen entdeckten. Wie die Alchemiker die Frage von der Umwandelbarkeit der Stoffe entschieden, ist allgemein bekannt. Sie gaben unbedingt zu, dass die Umwandlungen des Stoffes unendlich seien, und suchten nach dem Stein der Weisen, der die Fähigkeit besitzen sollte, Alles in Gold und Diamant zu verwandeln und den Menschen wieder jung zu machen. Späterhin wurde eine solche Entscheidung der Frage vollständig umgestossen; indessen darf man nicht glauben, dass die Ansicht der Alchemiker bloss ein Ausfluss phantastischer Spekulationen gewesen sei; viele ihrer chemischen Versuche mussten vielmehr gerade zu einer solchen Ansicht führen. Aus dem metallisch glänzenden, Bleiglanz genannten Minerale wurde Blei erhalten, also scheinbar aus einem Metalle, das seiner Brüchigkeit wegen keine Anwendung finden konnte, ein anderes, dehnbares und daher für die Praxis werthvolleres. Durch weitere Verarbeitung des so gewonnenen Bleies konnte das noch werthvollere Silber erhalten werden. Dieses berechtigte scheinbar zu dem Schlusse, dass durch eine Reihe von Umwandlungen die Metalle veredelt werden können, denn, nachdem aus Blei Silber erhalten worden war, lag es nahe anzunehmen, dass aus Silber auch Gold dargestellt werden könne, worauf die Versuche der Alchemiker auch gerichtet waren. Ihr Fehler bestand nur darin, dass sie bei ihren Versuchen das Gewicht nicht berücksichtigten, denn durch Wägen hätten sie erfahren, dass

in dem eben angeführten Beispiele das Gewicht des gewonnenen Bleies viel geringer, als das des angewandten Bleiglanzes und dass das Gewicht des erhaltenen Silbers, verglichen mit dem Gewichte des Bleies, ganz unbedeutend ist. Wenn die Alchemiker die Gewinnung des Silbers aus dem Bleie genauer erforscht hätten (auch heute wird die Hauptmenge des Silbers auf diese Weise gewonnen), so hätten sie sich überzeugen können, dass das Blei nicht in Silber umgewandelt wird, sondern dass es nur eine geringe Menge des letztern enthält, nach dessen Ausscheidung aus dem Bleie durch keine weitere Operation Silber gewonnen werden kann. Heute ist das alles durch Versuche festgestellt, es war aber natürlich, dass bei einer ersten Betrachtung der Vorgang fehlerhaft aufgefasst wurde [24]). Grosse Erfolge hätten die Alchemiker niemals erringen können, weil sie bei ihren Untersuchungen zu planlos vorgingen, verschiedene Körper mit einander vermischten, glühten u. s. w. und sich keine klar begrenzten Fragen stellten, nach deren Entscheidung ein weiteres Vorgehen möglich gewesen wäre. Es konnten daher die Alchemiker auch kein einziges festes Gesetz entdecken, hinterliessen uns aber eine Menge neuer, empirischer Daten. Mit Vorliebe beschäftigten sie sich mit der Erforschung der den Metallen eigenen Umwandlungen, und lange Zeit hindurch beschränkte sich die Chemie fast ausschliesslich auf die Untersuchung metallischer Stoffe.

Indem sie zahlreiche chemische Erscheinungen untersuchten, benutzten die Alchemiker oft zwei Arten von chemischen Umwandlungen, von denen die eine heute Reduktion, die andere Oxydation genannt

24) In den allermeisten Fällen ist die erste, unmittelbare Erklärung einer Menge von Vorgängen, die sich nicht auf verschiedene Weise wiederholen sondern immer nur in einer Form und nur ein oder wenige male beobachtet werden, gewöhnlich nicht richtig, wie sehr sie auch auf der Hand zu liegen scheinen mag. So z. B. führt die täglich beobachtete Bewegung der Sonne und der Sterne zu der falschen Vorstellung von der Bewegung des Himmelsgewölbes und des Feststehens der Erde. Dieses scheinbar Richtige ist von der Wahrheit sehr weit entfernt, ja derselben gerade entgegengesetzt. Ebenso wird dem gesunden Verstande und der täglichen Erfahrung nach geschlossen, dass das Eisen nicht brennbar sei, und dennoch brennt es nicht nur in Form von Feilspänen (s. Versuch 1), sondern auch als Draht, wie weiter unten gezeigt werden wird. Bei der Entwickelung unserer Kenntnisse stellte sich die Nothwendigkeit heraus eine Menge von ursprünglichen Vorurtheilen durch richtige, empirisch geprüfte Vorstellungen zu ersetzen. Wenn wir im gewöhnlichen Leben viele Erscheinungen von Anfang an richtig erklären, so kommt das daher, dass wir uns unbewusst auf unsere tägliche Erfahrung stützen. Dass man zur Wahrheit durch anfänglich oft unrichtige Erklärungen gelangt die durch Erfahrung und Versuche richtig gestellt werden müssen, wird durch die Eigenschaften unserer Vernunft bedingt. Man wäre sehr im Irrthum, wenn man die Erwartung hegen würde, die Wahrheit allein durch Spekulation erkennen zu können. Die Erfahrung allein führt natürlich noch nicht zur Wahrheit, aber sie ermöglicht es, falsche Vorstellungen zu beseitigen und richtige in allen ihren Folgen zu bestätigen.

werden. Das Rosten der Metalle und überhaupt der Uebergang derselben aus dem metallischen Zustand in den erdigen wird Oxydation genannt, während, umgekehrt, die Bildung eines Metalles aus erdiger Substanz — Reduktion heisst. Sehr viele Metalle oxydiren sich beim einfachen Glühen in der Luft und werden beim Glühen mit Kohle wieder reduzirt, z. B. Eisen, Blei und Zinn. Solche oxydirte Metalle finden sich zuweilen in der Erde und bilden eine wichtige Gruppe der metallischen Erze, aus denen man (ebenso wie aus dem Roste), beim Glühen mit Kohle das Metall (z. B. Zinn, Eisen, Kupfer) erhalten kann. Auch diese Erscheinungen sind von den Alchemikern erforscht worden; bewiesen wurde es aber erst später, dass alle Erden und Gesteine metallische Roste oder Oxyde und deren Verbindungen sind. Es waren also zwei Arten von Umwandlungen bekannt: die Oxydation der Metalle und die Reduktion der hierbei entstehenden Oxyde in Metalle. Die Erklärung dieser beiden chemischen Erscheinungen führte zur Entdeckung der wichtigsten chemischen Gesetze. Die erste Hypothese zur Erklärung dieser Erscheinungen stellten Becher und namentlich Stahl auf; letzterer, Arzt des Königs von Preussen, in seinen im Jahre 1723 erschienenen «Fundamenta chemiae». Nach Stahl bestehen alle Körper aus einer unwägbaren Feuermaterie, dem Phlogiston (materia aut principium ignis, non ipse ignis), und aus einem andern Elemente, das bei allen Körpern verschieden ist. Je leichter ein Körper sich oxydirt oder brennt, desto reicher an Phlogiston ist er. Sehr viel Phlogiston enthält die Kohle. Bei der Oxydation und Verbrennung entweicht Phlogiston, bei der Reduktion dagegen wird es aufgenommen oder geht in die entstehende Verbindung ein. Die Kohle reduzirt erdige Stoffe eben deswegen, weil sie reich an Phlogiston ist; bei der Reduktion giebt sie einen Theil desselben ab. Stahl nahm also an, dass die Metalle zusammengesetzte Körper seien, die aus Phlogiston und einer erdigen Substanz oder Oxyd bestehen. Die Stahl'sche Hypothese zeichnet sich durch grosse Einfachheit aus und hat darum sehr viele Anhänger gefunden[25]).

25) Stahl war allerdings eine seine Hypothese direkt umstossende Thatsache bekannt. Man wusste nämlich (aus den Versuchen von Geber und namentlich Rey, schon 1630), dass die Metalle bei der Oxydation an Gewicht zunehmen, während nach Stahl's Voraussetzung sie hierbei eine Gewichtsabnahme erleiden müssten, da bei der Oxydation das Phlogiston sich ausscheidet. Hierüber schreibt Stahl folgendes: «Es ist mir wohl bekannt, dass bei der Oxydation (Umwandlung in Kalke) die Metalle an Gewicht zunehmen, aber hierdurch wird meine Theorie nicht nur nicht umgestossen, sondern, im Gegentheil, bestätigt, weil nämlich das Phlogiston leichter als Luft ist und, wenn es sich mit einem Körper verbunden hat, das Bestreben zeigt denselben zu heben, das Gewicht desselben zu verringern: folglich, muss ein Körper, der Phlogiston verliert, schwerer werden». Diese Ansicht beruht augenscheinlich auf einer unklaren Vorstellung von den Eigenschaften der Gase, auf der Annahme, dass ein Gas kein Gewicht besitze und von der Erde nicht an-



Mit der Wage in der Hand bewies Lavoisier, dass das Rosten der Metalle oder die Oxydation und das Verbrennen von einer Gewichtszunahme auf Kosten der Luft begleitet ist. Er sprach daher die natürliche Ansicht aus, dass der schwerere Körper zusammengesetzter, als der leichtere sei[26]. Lavoisier's berühmter, im Jahre 1774 ausgeführter Versuch, der unstreitig den Grundstein zu der Ansicht legte, die in Vielem der Lehre von Stahl entgegengesetzt ist, bestand in folgendem: 4 Unzen reinen Quecksilbers wurden in die Retorte *A* gegossen, deren Hals, wie aus Figur 10 ersichtlich, gebogen war und in das gleichfalls mit Quecksilber gefüllte Gefäss *KS* tauchte. Das hervorstehende Ende des Retortenhalses *O* war mit einer Glasglocke bedeckt. Vor dem Versuch waren das Gewicht des in der Retorte uud dem Gefässe enthaltenen Quecksilbers, sowie das Volum der in dem obern Theile der Retorte und der

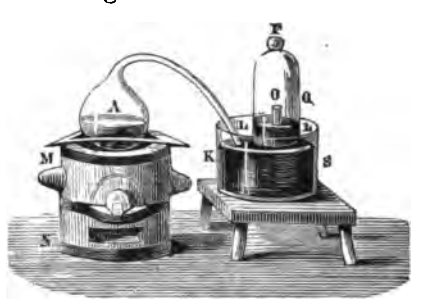


Fig. 10. Apparat, in welchem Lavoisier die Zusammensetzung der Luft und die Ursache der Gewichtszunahme der Metalle beim Glühen bestimmte.

gezogen werde, oder auch auf einer unklaren Vorstellung vom Phlogiston selbst, weil dasselbe ursprünglich als ein unwägbarer Körper definirt wurde. Das Auftauchen des Begriffes von einem unwägbaren Phlogiston entsprach den damaligen Anschauungen, nach welchen viele Erscheinungen (Wärme, Licht, Elektrizität, Magnetismus) durch Annahme von unwägbaren Flüssigkeiten erklärt wurden. In diesem Sinne entsprach die Lehre Stahl's vollkommen dem Geiste seiner Zeit. Wenn heute die Wärme als Bewegung, Energie angesehen wird, so muss auch das Phlogiston in diesem Sinne betrachtet werden. Beim Brennen der Kohle z. B. findet in der That eine Abgabe von Wärme und Energie statt, obschon gleichzeitig eine Vereinigung der Kohle mit dem Sauerstoff erfolgt. Es schliesst also die Lehre Stahl's eine richtige Vorstellung von dem ein, was wir heute Entwickelung von Energie nennen, übersieht aber die Ursache derselben. die Vereinigung. Zur Geschichte der Chemie vor Lavoisier müssen. ausser den Werken von Stahl (s. oben im Text), die in Paris zu Ende des vorigen Jahrhunderts erschienenen: «Expériences et observations sur différentes espèces d'air. Ouvrage traduit de l'Anglais de M. J. Priestley par Gibelin» und «Car. Guil. Scheele: Opuscula chimica et physica. Lips. 1788—1789» empfohlen werden. Aus diesen wichtigen Werken des englischen und schwedischen Gelehrten ist der Zustand der chemischen Kenntnisse vor der Verbreitung der Ideen von Lavoisier zu ersehen. Sehr interessant ist für die Geschichte des Phlogistons der Aufsatz von Radwell im Philosophical Magazine vom Jahre 1868; darin wird bewiesen, dass die Idee des Phlogiston schon sehr früh auftauchte, dass Basilius Valentinus (1394—1415) in seinem «Cursus triumphalis Antimonii», Paracelsus (1493—1541) in seinem Werke, «de rerum natura», Glauber (1604—1668) und namentlich Johann Joachim Becher (1625—1682) in seinem Buche «Physica subterranea» das Phlogiston, nur unter einer anderen Benennung, annahmen.

26) Der Engländer Mayow hatte ein ganzes Jahrhundert vor Lavoisier (im Jahre 1666) einige Oxydations-Erscheinungen vollkommen richtig aufgefasst, aber es gelang ihm nicht seine Ansicht klar zu entwickeln und dieselbe durch lehrreiche Versuche zu begründen; er kann also nicht, wie Lavosier, als Begründer des modernen

Glasglocke enthaltenen Luft bestimmt worden. Besonders wichtig war die Bestimmung des Volums der Luft, um die Rolle der letzteren bei der Oxydation des Quecksilbers aufzuklären. Nach Stahl musste das Phlogiston in die Luft entweichen, während nach Lavoisier das Quecksilber, indem es sich oxydirte, einen Theil der Luft aufnehmen musste. Es war folglich festzustellen, ob eine Zu- oder Abnahme der Luftmenge bei der Oxydation des Metalles vor sich geht. Das Volum der Luft war daher vor und nach dem Versuche auszumessen. Zu diesem Zwecke mussten der ganze Inhalt der Retorte, die Menge des in dieselbe gegossenen Quecksilbers und der Voluminhalt der Glasglocke bis zu der Marke, welche das Quecksilber erreichte, ebenso die Temperatur und der Luftdruck während des Ausmessens bekannt sein. Aus den betreffenden Messungen ergab sich das Volum der Luft, die in dem Apparate enthalten und von der übrigen Luft abgeschlossen war. Nachdem Lavoisier seinen Apparat auf diese Weise zusammengestellt hatte, erhitzte er die Retorte mit dem Quecksilber 12 Tage lang bis zu einer dem Siedepunkt des letztern nahen Temperatur. Das Quecksilber bedeckte sich mit einer Menge von rothen Schüppchen, d. h. es oxydirte oder verwandelte sich in Erde (Kalk). Es war dies das rothe Quecksilberoxyd, dessen bereits oben erwähnt wurde (Beisp. 3). Nach Ablauf dieser 12 Tage konnte man in dem abgekühlten Apparate bemerken, dass das Volum der Luft in demselben während des Versuches abgenommen hatte. Hierdurch war also die Ansicht des deutschen Gelehrten widerlegt worden. Von 50 Kubikzoll Luft waren nur 42 zurückgeblieben. Der Versuch von Lavoisier führte noch zu andern, nicht weniger wichtigen Schlüssen. Das Gewicht der Luft hatte um so viel abgenommen, als das Gewicht des Quecksilbers bei der Oxydation grösser geworden war; ein Theil der Luft war folglich nicht verschwunden, sondern hatte sich mit dem Queck-

---

chemischen Wissens angesehen werden. Die Wissenschaft ist ein Gemeingut Aller, daher fordert es die Gerechtigkeit, den grössten wissenschaftlichen Ruhm nicht demjenigen zuzuschreiben, der zuerst eine Wahrheit ausgesprochen, sondern demjenigen, der es verstanden hat andere von dieser Wahrheit zu überzeugen, ihre Glaubwürdigkeit festzustellen und sie zum Allgemeingut zu machen. In Betreff der wissenschaftlichen Entdeckungen muss bemerkt werden, dass dieselben selten auf einmal gemacht werden, gewöhnlich gelingt es den ersten Vorläufern nicht, ihre Zeitgenossen von der Richtigkeit des Gefundenen zu überzeugen, aber mit der Zeit sammelt sich Material an, das sich zum Demonstriren der Wahrheit eignet, und es erscheint Derjenige, dem alle Mittel zu Gebote stehen die gefundene Wahrheit zum Bewusstsein Aller zu bringen. Ein solcher Verkündiger der Wahrheit wird dann mit Recht für den Träger derselben gehalten. Man darf aber nicht vergessen, dass ein solcher nur dank der Arbeit Vieler und dem durch lange Zeit angehäuften Materiale erscheinen kann. Zu ihnen gehört Lavoisier, wie auch alle anderen grossen Entdecker von wissenschaftlichen Wahrheiten.

silber verbunden. Dieser Theil der Luft konnte aus dem rothen Quecksilberoxyd wieder ausgeschieden werden; er besass, wie wir gesehen (Beispiel 3), andere Eigenschaften, als die Luft und ist Sauerstoff genannt worden. Der Theil der Luft dagegen, der in dem Apparate zurückgeblieben war und sich nicht mit dem Quecksilber verbunden hatte, besass nicht mehr die Fähigkeit Metalle zu oxydiren und konnte weder das Brennen, noch das Athmen unterhalten, so dass ein brennender Span in derselben erlosch; «er erlischt wie beim Eintauchen in Wasser» schreibt Lavoisier in seiner Denkschrift. Dieses Gas erhielt den Namen Stickstoff. Die Luft ist also kein einfacher Körper, sondern besteht aus zwei Gasen — dem Sauerstoff und Stickstoff; folglich ist auch die alte Theorie, welche die Luft zu den Elementen rechnete, unrichtig. Bei der Verbrennung und Oxydation der Metalle wird Sauerstoff aus der Luft aufgenommen. Die hierbei entstehenden Erden sind Körper, die aus Sauerstoff und Metallen bestehen. Wird der Stickstoff mit Sauerstoff gemischt, so erhält man wieder Luft, wie sie vor dem Experimente war. Es war also die Existenz zusammengesetzter Körper zweifellos bewiesen. Ebenso wurde durch direkte Versuche nachgewiesen, dass bei der Reduktion eines Oxydes mittelst Kohle der darin enthaltene Sauerstoff zur Kohle übergeht und eben dasselbe Gas gibt, das beim Brennen der Kohle in der Luft entsteht. Folglich ist auch dieses Gas ein zusammengesetzter Körper, der aus Kohle und Sauerestoff besteht, wie die Oxyde aus Metall und Sauerstoff. Zahlreich-Beispiele der Entstehung und Zersetzung von Körpern bestätigen es, dass die Mehrzahl der Körper, mit denen wir es zu thun haben, aus zwei oder mehreren andern Körpern zusammengesetzt ist. Beim Erhitzen von Kreide (oder von kohlensaurem Kupfer, wie in Beispiel 2) erhält man Kalk und dasselbe Kohlensäuregas, das beim Brennen der Kohle sich bildet. Wird dieses Gas bei gewöhnlicher Temperatur mit Kalk (und Wasser) zusammengebracht, so erhält man von neuem die zusammengesetzte Substanz — den kohlensauren Kalk, der mit der Kreide identisch ist; folglich ist auch Kreide ein zusammengesetzter Körper. Aber auch die Stoffe, aus denen die Kreide erhalten werden kann, sind nicht einfach, denn das Kohlensäuregas entsteht durch Vereinigung von Kohle mit Sauerstoff und der Kalk durch Oxydation eines besondern Metalles, das Calcium genannt wird. — Indem man die Körper auf diese Weise in ihre Bestandtheile zersetzt, gelangt man zuletzt zu solchen, die durch keine uns zugängliche Mittel in zwei oder mehrere Körper getheilt, oder aus solchen zusammengesetzt werden können. Diese Körper können wir nur in der Weise verändern, dass wir sie unter einander in Verbindung treten oder auf andere zusammengesetzte Körper einwirken lassen. Stoffe, die weder

aus andern zusammengesetzt, noch in irgendwelche andere zersetzt werden können, nennt man einfache Körper. Es können also alle homogenen Körper in einfache und zusammengesetzte eingetheilt werden. Der Begriff des einfachen Körpers ist gleichfalls seit Lavoisier's Zeiten in die Wissenschaft eingeführt worden. Die Anzahl solcher Körper ist im Vergleich zu der Zahl der von ihnen gebildeten zusammengesetzten Körper sehr gering. Gegenwärtig sind mit positiver Sicherheit nur gegen 70 einfache Körper bekannt; einige von ihnen kommen in der Natur nur sehr selten oder in geringer Menge vor. Die Existenz anderer ist noch zweifelhaft. Die Zahl der einfachen Körper, mit deren Verbindungen wir es gewöhnlich zu thun haben, ist sehr gering.

Die einfachen Körper können nicht in einander verwandelt werden, wenigstens ist bis jetzt kein einziger Fall einer solchen Umwandlung beobachtet worden. Es ist unmöglich ein Metall in ein anderes zu verwandeln und bis jetzt ist, trotz vielfacher Anstrengungen, keine einzige Thatsache aufgefunden worden, die auf irgend welche Weise den Gedanken des Zusammengesetztseins der als einfache erkannten Körper, wie z. B. des Sauerstoffes, Eisens, Schwefels u. a., rechtfertigen könnte[27]). Der Begriff des

27) Viele Philosophen des Alterthums nahmen nur eine Urmaterie an. Dieses spiegelt sich noch bis heute in dem beständigen Streben ab, die Zahl der einfachen Körper zu verringern. Auf die verschiedenste Weise, empirisch und spekulativ, suchte man die Zusammengesetztheit der einfachen Körper zu beweisen; so z. B. dachte man im Brome Chlor oder im Chlore Sauerstoff aufzufinden. Bis jetzt waren alle darauf gerichteten Bemühungen vergeblich und die Ueberzeugung, dass die Urmaterie nicht so gleichartig sei, wie es die Vernunft im ersten Drange nach einer übereilten Verallgemeinerung wohl verlangte, gewinnt von Jahr zu Jahr an Boden. Die von so vielen gewünschte Einheit des Materials der einfachen Körper wird ersetzt durch die Einheit der Gesetze und die Einheitlichkeit der von der Natur zur Bildung der einfachen Körper benutzten Mittel. Jedenfalls liegt bis jetzt kein einziger thatsächlicher oder spekulativer Beweis von der Zusammengesetztheit unserer einfachen Körper vor. Beim gegenwärtigen Stande unseres Wissens ist es überhaupt gar nicht möglich sich eine Vorstellung davon zu machen, auf welche Weise die verschiedenen einfachen Körper aus einer einheitlichen Urmaterie entstanden sein könnten. Durch Isomerie und Polymerie zusammengesetzter Körper wird wol die Möglichkeit der Bildung von Stoffen mit verschiedenen Eigenschaften aus ein und denselben Elementen bewiesen, aber alle Unterschiede dieser Art verschwinden vollständig oder werden vernichtet, wenn eine bestimmte Temperatur-Erhöhung eintritt, nach deren Einwirkung alle Isomeren und Polymeren ihre ursprünglichen Eigenschaften verändern und in ein und dieselben Stoffe übergehen. Alles, was bis jetzt bekannt ist, weist aber darauf hin, dass das Eisen oder andere Elemente selbst bei einer so hohen Temperatur, wie sie auf der Sonne herrscht, in Form verschiedener Körper, die sich nicht in einander verwandeln, erhalten bleiben. Gibt man, wenn auch nur spekulativ zu, dass eine einheitliche Urmaterie existirt, so muss man sich eine Vorstellung davon machen, auf welche Weise aus derselben die verschiedenen einfachen Körper, nach ihrer Zerstörung, entstehen und wie die eine Materie die verschiedenen einfachen Körper bilden konnte. Wenn man annimmt, dass dies nur bei niederen Temperaturen geschieht wie es bei den Isomeren be-



einfachen Körpers schliesst die Möglichkeit von Zersetzungs-Reaktionen dieser Körper aus [28]). Aus dem Gesetze der Unvergänglickeit des Stoffes und der Definition des einfachen Körpers ergibt sich, dass die Menge jedes einfachen Körpers bei allen chemischen Umwandlungen konstant bleibt. Die Gleichung, durch welche das Gesetz der Unvergänglichkeit des Stoffes ausgedrückt wird, erlangt somit eine neue, noch viel wichtigere Bedeutung. Sind die Mengen der einfachen Körper, welche in Reaktion treten oder welche die reagirenden Körper zusammensetzen, bekannt und entsteht durch chemische Umwandlung eine Reihe neuer einfacher oder zusammengesetzter Körper, so muss in diesen letztern die Menge der einfachen Körper nach der Reaktion dieselbe sein, wie vor der Reaktion. Die Erforschung der chemischen Umwandlungen läuft darauf hinaus festzustellen, womit und wie jeder der reagirenden einfachen Körper, vor und nach der Umwandlung, verbunden ist.

Um die verschiedenen chemischen Umwandlungen durch Gleichungen ausdrücken zu können, ist man übereingekommen einen jeden einfachen Körper mit einem oder zwei Anfangsbuchstaben seines lateinischen Namens zu bezeichnen. So z. B. bezeichnet man durch *O* den Sauerstoff, der lateinisch Oxygenium heisst, durch *N* den Stickstoff — Nitrogenium, *Hg* das Quecksilber — Hydrargyrum, *Fe* das Eisen — Ferrum u. s. w., wie aus der auf Seite 29 u. 30 angeführten Tabelle zu ersehen ist. Durch Nebeneinanderstellen dieser Symbole der einfachen Körper bezeichnet man die aus denselben zusammengesetzten Körper. Indem man z. B. durch die Formel *HgO* das rothe Quecksilberoxyd bezeichnet, zeigt man an, dass es aus Sauerstoff und Quecksilber besteht. Dem Zeichen eines jeden

---

obachtet wird, so müsste man erwarten, dass, wenn auch die verschiedenen, einfachen Körper sich nicht in einen besondern, beständigen Körper verwandeln, doch wenigstens eine Verwandlung der einfachen Körper in einander stattfände. Bis jetzt ist aber nichts dergleichen beobachtet worden und die alchemistische Illusion, die einfachen Körper fabriziren zu können (nach Berthelot's Ausdrucksweise), hat nicht den geringsten faktischen oder theoretischen Grund.

28) Die von Lavoisier gegebene und seitdem in der Wissenschaft herrschende Definition, dass die einfachen Körper sich weder zersetzen, noch in einander übergehen, besitzt den Fehler negativ zu sein. Bei dieser Definition muss indessen in Betracht gezogen werden, dass die einfachen Körper die äusserste Grenze unserer Kenntniss des Stoffes bilden und dass es an einer Grenze immer schwierig ist das zu Erkennende positiv zu definiren. Uebrigens kommt, wenn auch nicht allen, so doch den meisten einfachen Körpern, die metallischen Charakter besitzen, eine Reihe von allgemeinen Eigenschaften zu, die es ermöglichen diese Körper auf den ersten Blick von allen anderen Arten von Körpern zu unterscheiden (sie besitzen ein besonderes Aussehen und Glanz, leiten den galvanischen Strom ohne sich dabei zu zersetzen u. s. w.). Ausserdem ist es (durch die Spektralanalyse) sicher festgestellt, dass die einfachen Körper auf den entferntesten Gestirnen vorkommen und dass sie, ohne sich zu zersetzen, die höchsten Temperaturen, die erreicht werden können, aushalten.



einfachen Körpers entspricht ausserdem eine bestimmte relative Gewichtsmenge desselben, die Atomgewicht genannt wird, so dass die chemische Formel eines zusammengesetzten Körpers nicht nur die Qualität der einfachen Körper, aus welchen derselbe besteht, sondern auch den quantitativen Gehalt an diesen einfachen Körpern anzeigt. Ein jeder chemische Prozess kann durch eine Gleichung ausgedrückt werden, welche aus den Formeln der reagirenden und entstehenden Körper zusammengesetzt wird. Die Gewichtsmenge der einfachen Körper muss in jeder chemischen Gleichung auf beiden Seiten gleich sein, weil keiner der einfachen Körper bei den chemischen Umwandlungen weder sich neu bilden, noch verschwinden kann. Im Vorwort und auf den folgenden Seiten befindet sich eine Tabelle der einfachen Körper, ihrer Symbole und Atomgewichte, d. h. der durch diese Symbole ausgedrückten relativen Gewichte; die Methoden zur Bestimmung dieser Atomgewichte werden weiter unten auseinandergesetzt werden. Hier sei nur bemerkt, dass ein zusammengesetzter Körper, der die einfachen Körper A und B enthält, durch die Formel $A_n B_m$ bezeichnet wird; die Koëffizienten oder Faktoren n und m geben die Zahl der Atome der einfachen Körper an, welche inder Verbindung enthalten sind. Wird das Atomgewicht des Körpers A durch a und das des Körpers B durch b bezeichnet, so enthält der Körper $A_n B_m$ — na Theile vom Körper A und mb vom Körper B. In Gewichtsprozenten ausgedrückt werden folglich in 100 Theilen des zusammengesetzten Körpers $\frac{na\ 100}{na + mb}$ Theile des einfachen Körpers A und $\frac{mb\ 100}{na + mb}$ Theile des andern einfachen Körpers B enthalten sein. Es ist klar, dass durch die Formel der relative Gehalt eines jeden einfachen Körpers gegeben ist, und dass folglich, wenn das reale Gewicht des zusammengesetzten Körpers bekannt ist, aus dessen Formel das reale Gewicht der darin enthaltenen einfachen Körper berechnet werden kann. Die Formel NaCl des Kochsalzes z. B zeigt (da Na = 23 und Cl = 35,5), dass in 100 Theilen desselben 39,3 Prozente Natrium und 60,7 Prozente Chlor enthalten sind, oder dass $58^1/_2$ Pfund des Salzes aus 23 Pfund Natrium und $35^1/_2$ Pfund Chlor bestehen.

Durch das soeben Auseinandergesetzte erfährt die Vorstellung von den chemischen Umwandlungen eine deutliche Begrenzung: aus Körpern von bestimmten Eigenschaften kann man nicht alle möglichen Körper darstellen, sondern nur solche, welche dieselben einfachen Körper enthalten. Aber auch bei dieser Begrenzung ist die Zahl der verschiedenartigen Verbindungen, die entstehen können, unendlich gross. Erforscht und beschrieben sind verhältnissmässig nur eine beschränkte Zahl von Verbindungen. Jeder, der in der Chemie zu arbeiten anfängt, kann leicht neue, noch nicht dargestellte zusammengesetzte Körper entdecken. Die Existenz von

vielen solchen neu zu erhaltenden Körpern wird von der Wissenschaft vorausgesehen, und ihre Aufgabe besteht gerade darin, die Vielartigkeit der zusammengesetzten Körper einem einheitlichen Prinzip unterzuordnen und die Gesetze, welche die Bildung und Eigenschaften dieser Körper bestimmen, zu erforschen.

Nach Feststellung des Begriffes der einfachen Körper war das nächste Ziel der Chemie: erstens die Eigenschaften der zusammengesetzten Körper auf Grund der Quantität und Qualität der in dieselben eingehenden einfachen Körper zu bestimmen; zweitens diese einfachen Körper selbst zu erforschen; drittens zu erkennen, welche und wie beschaffene zusammengesetzte Körper aus jedem einfachen Körper entstehen können, und viertens festzustellen, welcher Art der Zusammenhang zwischen den einfachen Körpern, die die zusammengesetzten bilden, ist. Der einfache Körper ist hier Ausgangspunkt, der ursprüngliche Begriff, von welchem sich alle übrigen ableiten. Wenn man behauptet, dass irgend ein einfacher Körper den Bestandtheil eines gegebenen zusammengesetzten Körpers bildet, wenn man z. B. sagt, dass in dem rothen Quecksilberoxyde Sauerstoff enthalten ist, so versteht man darunter nicht, dass der Sauerstoff als gasförmige Substanz in dem zusammengesetzten Körper enthalten ist, sondern man drückt damit nur die Umwandlungen aus, zu welchen das rothe Quecksilberoxyd fähig ist; man sagt also, dass aus demselben Sauerstoff erhalten und an verschiedene andere Körper abgegeben werden kann. Die Angabe der **Bestandtheile** eines zusammengesetzten Körpers ist zugleich der Ausdruck der Umwandlungen, denen er unterworfen werden kann.

Es ist in dieser Beziehung sehr wichtig, einen deutlichen Unterschied zu machen zwischen dem Begriffe des einfachen Körpers als eines einzelnen homogenen Stoffes und als des sinnlich nicht wahrnehmbaren stofflichen Bestandtheiles eines zusammengesetzten Körpers. Das rothe Quecksilberoxyd enthält nicht zwei einfache Körper, Metall und Gas, sondern zwei Elemente: Quecksilber und Sauerstoff, welche einzeln genommen Metall und Gas geben. Nicht das Quecksilber als Metall und nicht der Sauerstoff in seinem gasförmigen Zustande sind in dem rothen Quecksilberoxyd enthalten: dasselbe enthält nur den Stoff dieser einfachen Körper, ebenso wie in dem Wasserdampf nur der Stoff des Eises, nicht das Eis selbst enthalten ist, oder wie das Brod den Stoff des Kornes, aber nicht das Korn selbst enthält. Von der Existenz des einfachen Körpers kann man sich eine Vorstellung machen, ohne den Körper selbst zu kennen, wenn man nur seine Verbindungen erforscht und erfährt, dass dieselben unter den verschiedensten Verhältnissen Verbindungen geben, die mit andern uns bekannten Verbindungen nicht identisch sind. Ein solches Element ist z. B. das Fluor. Dasselbe war lange Zeit im freien Zu-

stande unbekannt und dennoch musste man es als einfachen Körper anerkennen, weil seine Verbindungen mit andern einfachen Körpern bekannt waren und der Unterschied dieser Verbindungen von allen andern ähnlichen, zusammengesetzten Körpern festgestellt war. Um noch deutlicher den Unterschied zwischen den Begriffen des einfachen Körpers und des **Elementes** (oder Radikals, wie Lavoisier sagte) zu erfassen, muss in Betracht gezogen werden, dass die zusammengesetzten Körper gleichfalls im Stande sind, sich zu neuen, noch komplizirteren Verbindungen zu vereinigen und hierbei Wärme zu entwickeln. Aus diesen neuen Verbindungen kann oft der ursprüngliche zusammengesetzte Körper nach eben denselben Methoden ausgeschieden werden, wie die einfachen Körper aus den entsprechenden zusammengesetzten. Viele einfache Körper sind ausserdem in verschiedenen Modifikationen bekannt, während ein Element, dem Begriffe nach, etwas einer Veränderung nicht Unterliegendes ist. So z. B. erscheint der Kohlenstoff in Form von Kohle, Graphit und Diamant, welche verschiedene, aber dennoch einfache Körper sind, während ihr Element immer derselbe Kohlenstoff ist. Dieser Kohlenstoff ist auch im Kohlensäuregas enthalten, aber in letzterem findet sich weder Kohle noch Graphit oder Diamant.

Die meisten einfachen Körper besitzen einen besondern Glanz, sind undurchsichtig, hämmerbar, leitungsfähig für Wärme und Elektrizität, — Eigenschaften, die den Metallen und ihren Verbindungen untereinder, den Legirungen, eigen sind. Aber nicht alle einfachen Körper sind **Metalle**. Die einfachen Körper, die keine die Metalle charakterisirende physikalische Eigenschaften haben, nennt man **Metalloïde**. Eine scharfe Grenze lässt sich jedoch zwischen den Metallen und Metalloïden nicht ziehen, da zwischen ihnen Uebergänge vorkommen. So z. B. besitzt der Graphit, ein einfacher Körper, welcher zur Herstellung von Bleistiften Anwendung findet, den Glanz und viele Eigenschaften der Metalle, während die Kohle und der Diamant, als welche derselbe Kohlenstoff erscheint, keine einzige metallische Eigenschaft zeigen. In den charakteristischen Repräsentanten beider Reihen zeigen die einfachen Körper einen scharfen Unterschied, während in vielen einzelnen Fällen der Unterschied nicht scharf ist und daher auch nicht als Basis zur genauen Eintheilung der einfachen Körper in zwei Gruppen dienen kann.

Der Begriff des einfachen Körpers bildet die Grundlage des chemischen Wissens und wenn hier, gleich zu Anfang, ein Verzeichniss der einfachen Körper gegeben ist, so soll damit der Zustand der gegenwärtigen Kenntnisse über diesen Gegenstand bezeichnet werden. Im Ganzen sind bis jetzt mit Sicherheit etwa 70 einfache Körper bekannt, von denen aber viele so selten in der Natur vorkommen uud in so geringen Mengen erhalten worden sind, dass unsere Kenntnisse über dieselben höchst ungenügend sind. Die in der Natur am meisten verbreiteten Körper enthalten eine sehr geringe Zahl von Elementen. Diese letztern sind schon

desswegen viel vollständiger erforscht, weil sie von einer viel grösseren Zahl von Forschern untersucht werden konnten. Am verbreitetsten in der Natur sind die folgenden einfachen Körper:

Wasserstoff	H	= 1.	Im Wasser, in den Organismen.
Kohlenstoff	C	= 12.	In den Organismen, Steinkohlen, Kalksteinen.
Stickstoff	N	= 14.	In der Luft, in den Organismen.
Sauerstoff	O	= 16.	In der Luft, dem Wasser, der Erde, in den Organismen. Das verbreiteste und in grösster Menge vorkommende Element.
Natrium	Na	= 23.	Im gewöhnlichen Salz, in vielen Gesteinen.
Magnesium	Mg	= 24.	Im Meerwasser in vielen Gesteinen.
Aluminium	Al	= 27.	In Gesteinen, im Lehm.
Silicium	Si	= 28.	Im Sande, Thon, in Gesteinen.
Phosphor	P	= 31.	In den Knochen, der Pflanzenasche, im Boden.
Schwefel	S	= 32.	In den Kiesen, dem Gypse, dem Meerwasser.
Chlor	Cl	= 35,5.	Im gewöhnlichen Salz und in Salzen des Meerwassers.
Kalium	K	= 39.	In den Gesteinen, der Pflanzenasche, dem Salpeter.
Calcium	Ca	= 40.	In den Kalksteinen, dem Gyps, in den Organismen.
Eisen	Fe	= 56.	In dem Boden, den Eisenerzen, in den Organismen.

Ausserdem sind die folgenden einfachen Körper, wenn auch in der Natur nicht sehr verbreitet, so doch mehr oder weniger bekannt, da sie entweder im freien Zustande oder in ihren Verbindungen im gewöhnlichen Leben oder in der Technik Anwendung finden:

Lithium	Li	= 7.	Angewandt in der Medizin als Li_2CO_3 und der Photographie als LiBr.
Bor	B	= 11.	Borax $B_4Na_2O_7$, Borsäureanhydrid B_2O_3.
Fluor	F	= 19.	Flussspath CaF_2, Flusssäure HF.
Chrom	Cr	= 52.	Chromsäureanhydrid, CrO_3, dichromsaures Kalium $K_2Cr_2O_7$.
Mangan	Mn	= 55.	Mangandioxyd MnO_2, Chamäleon $MnKO_4$.
Kobalt	Co	= 59.	In der Smalte und blauen Gläsern.
Nickel	Ni	= 59.	Zur Bedeckung anderer Metalle (Vernickelung) gebraucht.
Kupfer	Cu	= 63.	Das allen bekannte rothe Metall.
Zink	Zn	= 65.	Als Blech, zu galvanischen Elementen u. a.
Arsen	As	= 75.	Weisser Arsenik As_2O_3 (ein Gift).

Brom	Br = 80.	Eine braune, flüchtige Flüssigkeit; Bromnatrium NaBr.
Strontium	Sr = 87.	Zu bengalischen Feuern SrN_2O_6.
Silber	Ag = 108.	Das allen bekannte weisse Metall.
Cadmium	Cd = 112.	Ein weisses Metall. Eine gelbe Farbe CdS.
Zinn	Sn = 118.	Ein allen bekanntes Metall.
Antimon	Sb = 120.	In Legirungen, z. B. dem Letternmetall.
Jod	J = 127.	In der Medizin und Photographie im freien Zustande und als KJ angewandt.
Baryum	Ba = 137.	Schwerspath $BaSO_4$, als Beimengung zu Bleiweiss.
Platin	Pt = 196.	Allgemein bekannte Metalle.
Gold	Au = 198.	
Quecksilber	Hg = 200.	
Blei	Pb = 206.	
Wismuth	Bi = 208.	In der Medizin; zu leicht schmelzbaren Legirungen.
Uran	U = 240.	Im gelbgrünen, fluorescirendem Glase.

Weniger Anwendung finden die gleichfalls bekannten, aber in geringer Menge, wenn auch ziemlich oft vorkommenden Verbindungen folgender Metalle und Halbmetalle:

Beryllium	Be = 9.	Zirkonium	Zr = 90.	Wolfram	W = 184.
Titan	Ti = 48.	Molybdän	Mo = 96.	Osmium	Os = 197.
Vanadium	V = 51.	Palladium	Pd = 106.	Iridium	Ir = 193.
Selen	Se = 79.	Cerium	Ce = 140.	Thallium	Tl = 204.

Die folgenden; ziemlich vollständig untersuchten Metalle finden sich noch seltener in der Natur und haben bis jetzt noch keine Anwendung gefunden.

Scandium	Sc = 44.	Niobium	Nb = 94.	Cäsium	Cs = 133.
Gallium	Ga = 70.	Ruthenium	Ru = 103.	Lantan	La = 138.
Germanium	Ge = 72.	Rhodium	Rh = 104.	Didym	Di = 143.
Rubidium	Rb = 85.	Indium	In = 113.	Ytterbium	Yb = 173.
Yttrium	Y = 89.	Tellur	Te = 125.	Tantal	Ta = 182.
				Thorium	Th = 232.

Ausser diesen 66 einfachen Körpern sind noch das Erbium, Terbium, Samarium, Thulium, Holmium, Neodym, Decipium, Mosandrium, Philippium, Vesbium, Actinium und einige andere entdeckt. Aber die Eigenschaften und Verbindungen dieser Metalle sind ihrer grossen Seltenheit wegen noch sehr wenig bekannt; ja sogar die selbstständige Existenz einiger dieser Elemente ist noch zweifelhaft[29]).

29) Die Verbindungen einiger derselben bestehen, möglicherweise, aus einem Gemische von Verbindungen bereits bekannter einfacher Körper. Reine, unstreitig

Viele der gewöhnlichsten auf der Erde vorkommenden Elemente (z. B H, Na, Mg, Fe) werden auch auf den entferntesten Weltkörpern angetroffen, was durch die Untersuchungen des Lichtes der letzteren zweifellos bewiesen ist. Man gelangt auf diese Weise zur Erkenntniss, dass die Form des Stoffes, in welcher er auf der Erde in den einfachen Körpern erscheint, eine weite Verbreitung im Weltall besitzt. Es ist noch unbekannt, warum die Masse der einfachen Körper eine verschieden grosse ist.

Charakterisirt wird jedes Element durch die Fähigkeit, im freien Zustande (als einfacher Körper) sich mit diesem oder jenem einfachen Körper zu verbinden und zusammengesetzte Körper zu bilden, denen mehr oder weniger die Eigenschaft zukommt, neue zusammengesetzte Verbindungen einzugehen. So z. B. verbindet sich der Schwefel, unter Bildung von beständigen Körpern, leicht sowohl mit Metallen als auch mit Sauerstoff, Chlor und Kohlenstoff. Silber und Gold dagegen treten schwerer in Verbindungen ein und bilden meist unbeständige Körper, welche beim Erwärmen sich leicht zersetzen. Unter den zusammengesetzten und einfachen Körpern lassen sich solche unterscheiden, die leicht verschiedenartige chemische Umwandlungen erleiden und viele beständige Verbindungen bilden, und andere, welche nur wenige Verbindungen bilden und nur geringe Fähigkeit besitzen, direkt neue zusammengesetzte Körper zu bilden. Dieselbe Ursache (Kraft), welche chemische Veränderungen hervorruft, bedingt auch gleichzeitig das Verharren verschiedenartiger Stoffe in einer Verbindung und verleiht den entstandenen Körpern einen geringeren oder grösseren Grad von Beständigkeit. Diese Kraft nennt man die chemische **Verwandtschaft** (Affinitas, Affinität) [30]). Da dieselbe nothwendiger Weise als eine Anziehungskraft, ähnlich der Schwere, aufgefasst werden muss, so waren viele Forscher, z. B. Bergman zu Ende des vorigen und Berthollet zu Anfang unseres Jahrhunderts der Ansicht, dass die Verwandtschaft ihrem Wesen nach mit der allgemeinen Gravitation identisch sei und der Unterschied darin bestehe, dass letztere

---

selbstständige Verbindungen dieser Elemente sind nicht bekannt, einige derselben sind nicht einmal isolirt worden, sondern ihre Existenz wird nur auf Grund von spektroskopischen Untersuchungen angenommen. In einem kurzen, allgemeinen Lehrbuch der Chemie kann natürlich von solchen noch zweifelhaften einfachen Körpern nicht die Rede sein.

30) Dieses Wort, das, wenn ich nicht irre, zuerst von Glauber in die Chemie eingeführt worden ist, beruht auf der Ansicht der alten Philosophen, nach welcher eine Vereinigung (Verschmelzung) nur in dem Falle vor sich gehen kann, wenn die sich verbindenden Stoffe etwas Gemeinsames enthalten. Wie in allem oder vielem Anderen besteht seit dem Alterthum und entwickelt sich bis zur jetzigen Zeit neben dieser Ansicht eine direkt entgegengesetzte Vorstellung, nach welcher angenommen wird, dass die Verschmelzung durch eine Gegensätzlichkeit, verschiedene Polarität oder ein Bestreben das Fehlende zu ersetzen bedingt wird.



nur auf weitere Entfernungen wirke, die chemische Verwandtschaft dagegen nur in unmittelbarer Nähe zur Wirkung komme. Eine vollständige Identifizirung ist jedoch nicht durchzuführen, denn die Gravitation hängt von der Masse und Entfernung ab, nicht aber von der Beschaffenheit des Stoffes, von welcher die Affinität in hohem Maasse abhängig ist. Die Verwandtschaft kann auch nicht mit der Kohäsion identifizirt werden, die den homogenen Körpern ihre krystallinische Form, Elastizität, Festigkeit, Zähigkeit und ähnliche Eigenschaften verleiht und die in den Flüssigkeiten die Oberflächenspannung, die Tropfenbildung, das Aufsteigen in Haarröhren u. s. w. bedingt. Die Verwandtschaft wirkt zwischen verschiedenartigen Theilchen des Stoffes, die Kohäsion zwischen gleichartigen, obgleich beide nur auf unmerklich geringen Entfernungen (bei der Berührung) zum Vorschein kommen und viel Gemeinsames haben. Die chemische Kraft, die das gegenseitige Durchdringen der Stoffe bedingt, lässt sich auch nicht mit den Anziehungskräften identifiziren, welche die Adhäsion, das Anhaften verschiedenartiger Körper an einander hervorrufen, wie z. B. das Haften glatt geschliffener Flächen fester Körper, das Benetzen fester Körper durch Flüssigkeiten und die Verdichtung von Gasen und Dämpfen auf der Oberfläche fester Körper. Unter der Einwirkung der chemischen Affinität durchdringen sich die Körper gegenseitig und bilden neue Körper, was bei den Adhäsions-Erscheinungen niemalsder Fall ist. Dennoch darf nicht übersehen werden, dass die die Adhäsion verschiedenartiger Körper bedingenden Kräfte offenbar einen Uebergang von den mechanischen zu den chemischen Kräften bilden, weil sie nur bei vollständiger Berührung und zwischen verschiedenartigen Körpern wirken. Nach einer anderen Ansicht, welche lange Zeit hindurch, namentlich in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts herrschte, wurden die Affinität und die chemischen Kräfte überhaupt mit den elektrischen identifizirt. Zwischen diesen Kräften besteht natürlich ein inniger Zusammenhang, da bei den chemischen Einwirkungen Elektrizität entwickelt wird, die ihrerseits einen grossen Einfluss auf die chemischen Prozesse ausüben kann, wie z. B. bei den elektrolytischen Zersetzungen. Der gauz ähnliche Zusammenhang zwischen den chemischen und thermischen Erscheinungen jedoch (bei chemischen Erscheinungen entwickelt sich Wärme und durch Wärme können Verbindungen zersetzt werden) zeigt nur die Einheit der Naturkräfte und ihre Fähigkeit, sich gegenseitig zu erzeugen und ineinander überzugehen. Die Identifizirung der chemischen Kräfte mit den elektrischen konnte daher gegenüber den Ergebnissen der experimentellen Forschung nicht aufrecht erhalten werden[31]). Von allen (molekularen) Natur-

31) Besonders überzeugend waren die Fälle der sogen. Metalepsie (Dumas, Lau-



erscheinungen, die mit den Stoffen auf unmessbar kleinen Entfernungen vor sich gehen, sind mit der (relativ) grössten Vollkommenheit und Vollständigkeit nur die Wärmevorgänge erforscht, — und zwar sind dieselben zurückgeführt auf die einfachsten, mechanischen Grundbegriffe (Energie, Gleichgewicht, Bewe·gung), die seit Newton der mathematischen Analyse unterliegen. Es erklärt sich daher das besonders in den letzten Jahren der Entwicklung der Chemie hervorgetretene Bestreben, die chemischen Begriffe in engen Zusammenhang mit den Wärmeerscheinungen (und de Théorie dieser Erscheinungen) zu bringen, ohne jedoch die chemschen Erscheinungen mit den thermischen zu identifiziren. Die Natur der chemischen Kräfte ist für uns bis jetzt ebenso verborgn, wie die Natur der allgemeinen Schwere, aber auch ohne Kenntniss derselben konnten, auf Grund mechanischer Begriffe die astronomischen Erscheinungen nicht nur unter ein einhtliches Prinzip gebracht, sondern auch in vielen Einzelheiten vorausgesagt werden; ebenso können auch in der Erforschung der chemischen Erscheinungen, ohne dass das Wesen der chemischen Verwandtschaft erkannt wird, dennoch, unter Anwendung der Gesetze der Mechanik, Dank den Fortschritten der mechanischen Wärmetheorie, bedeutende Erfolge erreicht wer-

---

rent). Sich mit Wasserstoff vereinigend, gibt das Chlor einen sehr beständigen Körper, den — Chlorwasserstoff, welcher beim Einwirken des galvanischen Stromes in Chlor und Wasserstoff in der Weise zerfällt, dass am positiven Pole das Chlor und am negativen der Wasserstoff erscheint. Die Elektrochemiker nahmen daher an, dass der Wasserstoff ein elektropositiver und das Chlor ein elektronegativer Körper sei, die durch ihre entgegengesetzten Elektrizitäten in Verbingung gehalten werden. Die Erscheinungen der Metalepsie zeigten indess, dass das Chlor an die Stelle des Wasserstoffes treten kann (und umgekehrt), wobei die übrigen Elemente nicht nur ihre ursprüngliche Gruppirung, sondern auch ihre wichtigsten chemischen Eigenschaften beibehalten. Essigsäure z. B., in welcher der Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist, behält ihre Fähigkeit, Salze zu bilden. Da die Elektrochemiker in solchen Fällen die Ersetzung eines positiven Körpers durch einen negativen zugeben mussten, so wurde ihre Anschauungsweise nach Erforschung der Erscheinungen der Metalepsie hinfällig. Hierbei muss bemerkt werden, dass die Erklärung der chemischen Erscheinungen durch die Elektrizität den Nachtheil aufweist, dass das eine Unbekannte durch ein anderes, ebenso wenig Bekanntes erklärt wird. Höchst bemerkenswerth ist es, dass zugleich mit dem Elektrochemismus die Vorstellung entstand und sich auch erhielt, nach welcher der galvanische Strom durch ein Uebertragen der chemischen Wirkung längs den Leitern erklärt wurde — es wurde also für die elektrische Erscheinung eine Erklärung im Chemismus gesucht. Augenscheinlich besteht ein inniger Zusammenhang zwischen diesen beiden Erscheinungen, die aber selbstständig sind und besondere Arten molekularer (Atom-) Bewegungen darstellen, deren Natur bis jetzt noch nicht erkannt wurde. Jedenfalls ist der Zusammenhang zwischen diesen beiden Kategorien von Erscheinungen nicht nur an sich höchst belehrend, sondern er ermöglicht auch eine ausgedehntere Anwendnng des allgemeinen Begriffes der Einheit der Naturkräfte, einer der wichtigsten Errungenschaften der Wissenschaft der letzten Jahrzehnte.

den. Bis jetzt ist dieser Theil der Chemie noch wenig ausgearbeitet und bildet, als nächste Aufgabe der Wissenschaft, ein besonderes Gebiet, das man theoretische oder physikalische Chemie, am richtigsten *chemische Mechanik* nennt. Das Studium dieses Theiles der Chemie setzt die Kenntniss der verschiedenen bis jetzt erhaltenen homogenen Körper, ihrer chemischen Umwandlungen und der sie begleitenden (thermischen und and.) Erscheinungen voraus. Zweck des vorliegenden Werkes[32]) ist eben den Anfänger mit diesen chemischen Grundbegriffen vertraut zu machen.

---

32) Was ich aus der chemischen Mechanik in dem vorliegenden Lehrbuche mitzutheilen für möglich und nützlich halte, besteht in wenigen allgemeinen Begriffen und einigen konkreten Beispielen, die besonders die Gase betreffen, deren mechanische Theorie am vollständigsten ausgearbeitet ist. Die molekulare Mechanik der flüssigen und festen Körper befindet sich erst im Entstehungszustande. Vieles von derselben ist noch streitig und es sind auf diesem Gebiete der chemischen Mechanik noch keine besondere Erfolge aufzuweisen. An dieser Stelle ist es wohl nicht überflüssig in Bezug auf den Begriff der chemischen Verwandtschaft zu bemerken, dass bis jetzt zu deren Erklärung der Reihe nach die allgemeine Anziehungskraft, die Elektrizität und die Wärme herangezogen worden sind. Oefters versuchte man auch den Lichtäther in die theoretische Chemie einzuführen; wenn nun der von Maxwell in den Vordergrund gestellte Zusammenhang zwischen den Erscheinungen des Lichts und der Elektrizität vollständiger ausgearbeitet sein wird, so müssen in der theoretischen Chemie wol, zweifellos, von neuem sich wiederholende Versuche auftauchen, den Lichtäther zur Erklärung von Allem oder wenigstens Vielem heranzuziehen. Als Resultat solcher Versuche muss, meiner Ansicht nach, eine vollständige chemische Mechanik der materiellen Stofftheilchen und der in den letzteren vor sich gehenden inneren (Atom-) Veränderungen erscheinen. Wie die Erfolge der Chemie zu Lavoisiers Zeiten einen fördernden Einfluss auf die gesammte Naturforschung ausgeübt haben, so muss, meiner Ansicht nach, eine selbstständige chemische Mechanik neues Licht auf die gesammte molekulare Mechanik werfen, die als die Hauptaufgabe der modernen exakten Wissenschaft anzusehen ist. Vor 200 Jahren legte Newton den Grund zu einer wirklich wissenschaftlichen, theoretischen Mechanik der äusseren sichtbaren Bewegungen und errichtete darauf das Gebäude der Himmelsmechanik. Vor 100 Jahren erkannte Lavoisier zuerst das Grundgesetz der inneren Mechanik der unsichtbaren Stofftheilchen. Sein Werk ist aber noch lange nicht vollendet, weil es viel schwieriger ist und es, ausserdem, noch an Ausgangspunkten fehlt, obgleich viele Einzelheiten bereits ziemlich vollständig erforscht sind. Ein Newton konnte nur nach seinen Vorgängern Kopernikus und Keppler erscheinen, welche die äussere, empirische Einfachheit der Himmelserscheinungen erkannt hatten. Lavoisier und Dalton lassen sich mit Kopernikus und Keppler in Bezug auf die chemische Mechanik der Molekularwelt vergleichen, ein Newton ist für dieselbe jedoch noch nicht erschienen. Ein solcher wird, wie ich glaube, in der chemischen Konstitution der Körper die Grundgesetze der Mechanik der unsichtbaren Bewegungen des Stoffes eher finden, als in den physikalischen Erscheinungen (der Elektrizität, der Wärme, des Lichtes); letztere gehen mit den Stofftheilchen als solchen vor sich, während die Aufgabe der molekularen Mechanik, wie jetzt schon festgestellt ist, hauptsächlich darin besteht, die unsichtbaren Bewegungen der diese Stofftheilchen zusammensetzenden kleinsten Atome zu erkennen. Die von Newton erkannten allgemeinen Gesetze der Mechanik werden, aller Wahrscheinlichkeit nach, die Ausgangspunkte der molekularen Mechanik sein, deren Selbstständigkeit jedoch sofort klar wird, wenn man die Molekeln der Chemiker mit den Himmelssystemen, z. B. dem Sonnensystem, die chemischen

Da die chemischen Veränderungen des Stoffes von den ihm eigenen innern Kräften bedingt werden, da weiter die chemischen Erscheinungen unstreitig in einer Bewegung materieller Theilchen bestehen (nach dem Gesetze der Unvergänglichkeit des Stoffes und der Definition der einfachen Körper) und da die Erforschung der mechanischen und physikalischen Erscheinungen zum Gesetz der **Unvergänglichkeit der Kraft** oder der Erhaltung der Energie führt, d. h. die Möglichkeit der Umwandlung der einen Art von Bewegung in eine andere (der sichtbaren — mechanischen in unsichtbare — physikalische) darthut, so muss man in den Körpern (und speziell in den einfachen Körpern, aus denen alle anderen bestehen) nothwendigerweise das Vorhandensein eines Vorraths an **chemischer Energie** oder unsichtbarer Bewegung, die das Eintreten der Reaktionen hervorruft, annehmen. Wenn bei einer Reaktion Wärme entwickelt wird, so heisst das, dass chemische Energie in Wärme-Energie übergeht[33]), wenn dagegen

---

Atome mit den einzelnen Theilen dieser Systeme (z. B. der Sonne, den Planeten Kometen und Trabanten) und den Lichtäther mit dem den Himmelsraum wol zweifellos erfüllenden kosmischen Staube vergleicht. Der gegenwärtige Zustand der molekularen Mechanik ist bis zu einem gewissen Grade ein Abbild der Himmels-Mechanik, doch es liegt nichts vor, was uns von der vollkommenen Aehnlichkeit dieser beider Welten überzeugen könnte, wenn auch eine solche Vorstellung der von der gewohnten Annahme der Einheit des Weltalls ausgehenden Vernunft am wahrscheinlichsten scheint.

33) Die Wärmetheorie liess in uns die Vorstellung vom Vorhandensein eines Vorraths an innerer Bewegung oder Energie entstehen; mit ihr zugleich musste auch die chemische Energie anerkannt werden; es liegt aber durchaus kein Grund vor die thermische Energie mit der chemischen zu identifiziren. Es ist anzunehmen, lässt sich aber nicht mit Sicherheit behaupten, dass die Wärme-Bewegungen den Bewegungen der Molekeln und die chemischen Bewegungen denen der Atome entsprechen; da aber die Molekeln aus Atomen bestehen, so geht die Bewegung der einen in die der andern über; hieraus erklärt sich auch der grosse Einfluss der Wärme auf die Reaktionen, ihr Auftreten und Verschwinden während derselben. Diese im Allgemeinen augenscheinlichen und kaum zu bezweifelnden Beziehungen unterliegen im Einzelnen doch manchem Bedenken, namentlich desshalb, weil alle Arten von Molekular- und Atom-Bewegungen in einander übergehen können. In allgemeinen Zügen muss zugegeben werden, dass ebenso wie mechanische Energie vollstaendig in Wärme-Energie übergehen (das Umgekehrte findet aber, nach dem zweiten Gesetze der Wärmetheorie, nur theilweise statt), so auch Wärme-Energie in chemische Energie übergehen kann, aber zweifelhaft und sogar wenig wahrscheinlich ist, dass chemische Energie vollständig in Wärme-Energie übergehen kann. Es kann daher die bei chemischen Reaktionen sich entwickelnde Wärme nicht als volles Maass der chemischen Energie dienen, namentlich da viele Vereinigungs-Reaktionen bekannt sind, bei welchen Wärme aufgenommen wird; so z. B. findet die Vereinigung von Kohle und Schwefel unter Wärmeaufnahme statt, wohl desshalb, weil die Molekel der Kohle komplizirter, als die des Schwefelkohlenstoffes ist und das Zerfallen der komplizirten Kohlen-Molekeln eine grössere Wärmeaufnahme verlangt, für die wir ein Mass indessen nicht haben; die Vereinigung von Schwefel mit Kohlenstoff dagegen findet unter Wärmeentwicklung statt. Der Beobachtung unterliegt nur der Unterschied zwischen beiden Resultaten.

bei einer Reaktion Wärme aufgenommen wird, so kann dieselbe theilweise in chemische Energie übergehen (latent werden)[34]. Der Vorrath an Kraft oder Energie zur Bildung neuer zusammengesetzter Körper kann, nachdem mehrere Verbindungen unter Wärme-Entwicklung entstanden sind, endlich so gering werden, dass man zusammengesetzte Körper erhält, die keine Energie zu weiteren Vereinigungen zeigen; in einigen Fällen können sich aber solche Körper mit energich wirkenden einfachen oder auch zusammengesetzten Körpern wieder vereinigen und noch zusammengesetztere Körper geben, welche ihrerseits die Fähigkeit besitzen, chemische Verbindungen einzugehen. Von den einfachen Körpern besitzen wenig Energie: Gold, Platin, Stickstoff; sehr viel Energie dagegen: Kalium, Chlor, Sauerstoff.

Die Energie tritt also nicht in gleichem Maasse bei allen Körpern hervor. Wenn unähnliche Körper mit einander in Verbindung treten, so entstehen oft Stoffe von geringerer Energie. Kalium und Schwefel z. B. brennen in der Luft, wenn sie erhitzt werden; haben dieselben sich aber einmal verbunden, so ist der entstandene Körper nicht mehr entzündbar, er brennt nicht in der Luft, wie seine Bestandtheile. Ein Theil der Energie des Kaliums und des Schwefels hat sich bei der gegenseitigen Vereinigung in Form von Wärme ausgeschieden. Wie beim Uebergang aus einem Aggregatzustand in den andern ein Theil des Wärmevorraths aufgenommen oder ausgeschieden wird, so tritt auch bei Vereinigungen, Zersetzungen und allen chemischen Prozessen eine Veränderung in dem Vorrath an chemischer Energie ein, gleichzeitig wird aber noch Wärme ausgeschieden und aufgenommen[35].

---

34) Die direkt (bei gewöhnlicher oder hoher Temperatur) zwischen den Körpern stattfindenden Reaktionen können ganz scharf in exothermische und endothermische getheilt werden, d. h. in solche, bei denen Wärme abgegeben oder aufgenommen wird. In letzterem Falle ist augenscheinlich eine Wärmezufuhr von aussen erforderlich. Die Wärme wird entweder direkt dem umgebenden Mittel entnommen, (z. B. bei der Bildung des Schwefelkohlenstoffes aus Kohle und Schwefel und bei Zersetzungen, welche bei hoher Temperatur vor sich gehen) oder durch eine andere gleichzeitig stattfindende Reaktion geliefert. So z. B. wird Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Wasser durch Jod auf Kosten der beim Lösen des entstehenden Jodwasserstoffs in Wasser erscheinenden Wärme zersetzt. In Abwesenheit von Wasser findet diese exothermische Reaktion nicht statt. Da nun bei einer Vereinigung von verschiedenartigen Körpern der zwischen den Molekeln und Atomen der homogenen Körper bestehende Zusammenhang aufgehoben werden muss, bei Substitutionen dagegen zugleich mit der Bildung eines Körpers auch die eines anderen stattfindet, und da ausserdem bei einer Reaktion eine Reihe von physikalischen und mechanischen Verändernngen mit verläuft, so lässt sich auch aus der Summe der beobachteten Wärmeerscheinungen nicht die direkt von einer gegebenen Vereinigung abhängende Wärmetönung feststellen. Aus diesem Grunde sind die thermochemischen Daten so komplizirt und können an und für sich nicht den Schlüssel zur Entscheidung vieler chemischen Fragen abgeben, wie früher erwartet wurde. Diese Daten bilden nur einen Theil der chemischen Mechanik, erschöpfen dieselbe aber nicht.

Um die chemischen Erscheinungen als mechanische Prozesse zu verstehen, d. h. um den Mechanismus der chemischen Erscheinungen zu erforschen, müssen 1) die stöchiometrischen Gesetze, d. h. die Gesetze, welche die quantitativen Gewichts- und Volumverhältnisse der reagirenden Körper bestimmen, bekannt, 2) muss eine Klassifikation der chemischen Einwirkungen aufgestellt, 3) muss der Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und den Eigenschaften der Stoffe erforscht, 4) müssen die die chemischen Umwandlungen begleitenden Erscheinungen untersucht und 5) müssen die Bedingungen, bei denen die Reaktionen vor sich gehen, unter allgemeine Gesichtspunkte gebracht sein. Was die Stöchiometrie anbetrifft, so ist deren Gebiet mit einer grossen Vollständigkeit ausgearbeitet und es sind darin Gesetze aufgefunden worden (von Dalton, Avogadro-Gerhardt und anderen), die so tief in alle Theile der Chemie eingreifen, dass gegenwärtig die Hauptaufgabe unserer Wissenschaft darin besteht, die allgemeinen stöchiometrischen Gesetze auf einzelne konkrete Fälle anzuwenden, d. h. die quantitative (Gewichts- und Volum-) Zusammensetzung der Körper zu erforschen. Die Bedeutung der stöchiometrischen Gesetze ist auf allen Gebieten der Chemie gegenwärtig so gross, dass diese Gesetze der weiteren Darstellung an erster Stelle zu Grunde gelegt werden müssen. Selbst die Reaktionen der Vereinigung, Zersetzung und Umsetzung haben, wie wir weiter unten zeigen werden, unter dem Einfluss eines genaueren Verständnisses der quantitativen Verhältnisse der reagirenden Körper einen neuen Charakter erhalten. Ferner wurde auf Grund der Erforschung dieser Seite der chemischen Erscheinungen eine neue Eintheilung der zusammengesetzten Körper — in *bestimmte* und *unbestimmte* aufgestellt. Noch zu Beginn dieses Jahrhunderts machte z. B. Berthollet diesen Unterschied nicht. Proust zeigte jedoch, dass in vielen zusammengesetzten Körpern die Bestandtheile, aus welchen sie entstehen oder in welche sie zerfallen, sich in einem ganz genau bestimmten und unter allen Bedingungen konstanten Gewichtsverhältnisse befinden. So z. B. enthält das rothe Quecksilberoxyd stets auf 200 Gewichtstheile Quecksilber 16 Theile

---

35) Da beim Erwärmen chemische Reaktionen vor sich gehen, so wird die von den Körpern vor der Zersetzung oder Veränderung ihres Aggregatzustandes aufgenommene Wärme, die durch die spezifische Wärme bestimmt wird, wahrscheinlich, wenn man sich so ausdrücken kann, zur Vorbereitung der Reaktion verwandt, selbst in den Fällen, wo die Temperatur-Grenze, bei der die Reaktion stattfindet, nicht erreicht wird. Die Molekeln des Körpers A, die mit denen des Körpers B nicht vor dem Eintreten einer Temperatur t reagiren können, werden, wenn sie von einer niedrigeren Temperatur auf die Temperatur t erwärmt sind, eben die Veränderung erleiden, die zur Bildung von AB erforderlich ist. Dieser Gedanke wird öfters unberechtigt ausgedehnt, indem man z. B. annimmt, dass ein gegebener Körper beim Uebergange aus dem flüssigen Zustande in den gasförmigen, chemisch oder substantiell neue, leichtere, einfachere Molekeln bildet (nach de Haen depolymerisirt wird).



Sauerstoff, was durch die Formel HgO ausgedrückt wird. Zu einer Legirung von Kupfer mit Silber dagegen kann man eine beliebige Menge beider Metalle zusetzen, ebenso wie man in einer wässrigen Zuckerlösung das gegenseitige Verhältniss beider Bestandtheile ändern kann, ohne die Homogenität des Ganzen irgend zu stören. Im Gegensatz zum Quecksilberoxyd haben wir es in diesen beiden letztern Fällen mit unbestimmten chemischen Verbindungen zu thun. Obgleich nun in der Natur und der chemischen Praxis (in den Laboratorien und in der Technik) die Bildung von unbestimmten Verbindungen (z. B. von Legirungen und Lösungen) eine ebenso wichtige Rolle spielt, wie die bestimmter chemischer Verbindungen, so ist dennoch unsere Kenntniss der ersteren höchst unvollständig, da bis jetzt die stöchiometrischen Gesetze fast ausschliesslich auf bestimmte chemische Verbindungen Anwendung gefunden haben und erst in den lezten Jahren die Forschung sich auch dem Gebiete der unbestimmten Verbindungen zugewandt hat.

Für die chemische Mechanik ist es höchst wichtig, gleich Anfangs einen deutlichen Unterschied zwischen den **umkehrbaren und nicht umkehrbaren Reaktionen** zu machen. Ein oder mehrere Körper können bei einer gewissen Temperatur neue Körper geben. Es können nun in einem Falle die entstandenen Körper, bei derselben Temperatur, wieder die ursprünglichen Körper bilden, im anderen dagegen kann diese umgekehrte Reaktion bei unveränderten Temperatur-Bedingungen nicht stattfinden. Löst man z. B. Kochsalz in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, so kann die entstandene Lösung bei derselben Temperatur wieder zerfallen, indem das Wasser verdunstet und das Salz zurückbleibt. Der Schwefelkohlenstoff entsteht aus Schwefel und Kohle ungefähr bei derselben Temperatur, bei welcher er wieder in Schwefel und Kohle zerfallen kann. Das Eisen scheidet bei einer bestimmten Temperatur aus dem Wasser den Wasserstoff aus und bildet Eisenoxyd, aber bei derselben Temperatur kann letzteres mit Wasserstoff wieder Eisen und Wasser geben. Wenn also die Körper A und B — C und D geben und die Reaktion umkehrbar ist, so müssen C und D auch A und B bilden können; nimmt man nun eine bestimmte Masse von A und B oder eine ihnen entsprechende Masse von C und D, so erhält man in beiden Fällen alle vier Körper, d. h. es wird zwischen den mit einander reagirenden Körpern **chemisches Gleichgewicht** (oder eine Vertheilung) eintreten. Wird die Masse des einen der Körper vergrössert, so entstehen neue Bedingungen, die das Gleichgewichts-Verhältniss anders gestalten werden. Es lässt sich also in diesen umkehrbaren Reaktionen der **Einfluss der Masse** auf den Verlauf der Umwandlung beobachten. Beispiele nicht umkehrbarer chemischer Reaktionen sind meisten

solche, die an sehr komplizirten Verbindungen und Gemischen beobachtet werden. Viele zusammengesetzte Bestandtheile pflanzlicher und thierischer Organismen zerfallen z. B. in der Hitze; aber aus ihren Zersetzungsprodukten sind die ursprünglichen Verbindungen, bei welcher Temperatur es auch sei, nicht wieder zu erhalten. Ebenso kann das Pulver, ein Gemisch von Salpeter, Schwefel und Kohle, aus seinen Verbrennungsprodukten (Pulvergasen und Rauch) bei keiner Temperatur wiedererhalten werden. Um solche durch umkehrbare Reaktionen nicht wieder entstehende Körper darzustellen, muss auf einem Umwege vorgegangen werden, den man als eine **Vereinigung nach Resten** bezeichnen kann. Wenn *A* unter keinen uns zugänglichen Bedingungen sich direkt mit *B* vereinigt, so heisst es noch nicht, dass die Verbindung *AB* überhaupt nicht darstellbar sei. Wenn sich z. B. *A* mit *C* und *B* mit *D* verbindet und wenn *C* eine grössere Verwandschaft zu *D* hat, so kann bei der gegenseitigen Einwirkung von *AC* und *BD* nicht nur *CD*, sondern auch *AB* entstehen. Da bei der Bildung von *CD* die Stoffe *A* und *B*, die in *AC* und *DB* enthalten waren, nicht in demselben Zustande ausgeschieden werden, wie sie uns als einfache Körper bekannt sind (wir erinnern an den Unterschied zwischen einfachem Körper und Element); so nehmen wir an, dass ihre Vereinigung zu dem Körper *AB* eben desshalb stattfindet, weil sie sich im Moment ihres Entstehens in einem besonderen, dem sogen. **Entstehungs-Zustande** (in statu nascendi) begegnen. Chlor z. B. wirkt auf die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffes, auf Kohle, Graphit oder Diamant nicht ein; trotzdem existiren Verbindungen des Chlors mit Kohlenstoff und viele derselben zeichnen sich durch ihre Beständigkeit aus. Diese Verbindungen entstehen durch Einwirkung von Chlor auf Kohlenwasserstoffe. Das Chlor entzieht diesen letzteren zunächst den Wasserstoff, während der zurückbleibende Kohlenstoff im Moment des Freiwerdens sich mit einem anderen Theil des Chlors verbindet, so dass schliesslich Verbindungen des Chlors mit Kohlenstoff und mit Wasserstoff erscheinen[36]).

---

36) Die Ursache vieler solcher Reaktionen kann durch die Annahme erklärt werden, dass auch einfache Stoffe aus zusammengesetzten Molekeln bestehen, die bei der Kohle z. B. aus den einzelnen Atomen des Kohlenstoffs gebildet werden, welche in Folge ihrer grossen Verwandtschaft (wie gewöhnlich gesagt wird) ebenso unter einander verbunden sind, wie die ungleichartigen Atome in den Molekeln zusammengesetzter Körper. Wenn nun auch dio Verwandtschaft des Chlors zum Kohlenstoffe nicht stark genug ist, die Verbindang der einzelnen Atome in den Kohlenstoffmolekeln aufzuheben, so ist sie doch hinreichend, am eine dauernde Vereinigung des Chlors mit den schon von einander getrennten Atomen des Kohlenstoffs zu bewirken. Eine solche Auffassung dieses Vorganges schliesst natürlich eine Hypothese in sich, die, obgleich gegenwärtig allgemein anerkannt, dennoch nicht auf genügend festen Grundlagen ruht. Wenn die Sache sich so einfach verhielte, wie es nach dieser Hypothese scheint, so müsste, z. B. — zufolge der Annahme, dass zwi-



Was die Erscheinungen betrifft, welche die gegenseitige Einwirkung der Körper begleiten, so ist für die chemische Mechanik der Umstand am wichtigsten, dass bei chemischen Prozessen nicht nur eine mechanische Ortsveränderung (eine sichtbare Bewegung) erfolgt, dass Wärme, Licht, elektrische Spannung und galvanische Ströme hervorgerufen werden, sondern dass alle diese Ursachen selbst im Stande sind chemische Umwandlungen zu beeinflussen und denselben diese oder jene Richtung zu geben. Diese Gegenseitigkeit oder Umkehrbarkeit wird natürlich dadurch bedingt, dass alle Naturerscheinungen nur verschiedene Arten und Formen sichtbarer und unsichtbarer (molekularer) Bewegungen sind. Die Physik führte zunächst den Schall und dann das Licht ihrem Wesen nach auf schwingende Bewegungen zurück; später wurde auch der bis dahin hypothetische Zusammenhang der Wärme mit mechanischer Bewegung und Arbeit unzweifelhaft bewiesen und durch die Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents (424 Kilogrammometer mechanischer Arbeit entsprechen einer Kilogramm-Wärmeeinheit oder Kalorie) ein mechanisches Maass für die Wärmeerscheinungen gefunden. Obgleich für die elektrischen Erscheinungen eine mechanische Theorie noch nicht mit solcher Vollständigkeit ausgearbeitet ist, wie für die Wärme, so unterliegt es dennoch keinem Zweifel, dass der elektrische Zustand der Stoffe und selbst der elektrische und galvanische Strom nur besondere Formen der Bewegung sind; umsomehr als sowohl statische, wie auch dynamische Elektrizität durch mechanische Bewegung (in den gewöhnlichen Elektrisirmaschinen und den Dynamomaschinen von Gramme u. a.) entstehen und, umgekehrt, durch den elektrischen Strom (in den elektrischen Motoren) mechanische Bewegung hervorgerufen werden kann; ganz ebenso wie in den kalorischen (Dampf-, Gas- und Luft-) Maschinen Wärme in mechanische Arbeit umgesetzt wird. Lässt man z. B. durch die Leitungsdrähte einer Gramme'schen Maschine einen elektrischen Strom gehen, so setzt sich dieselbe in Bewegung; wird umge-

---

schen den einzelnen Kohlenstoffatomen eine grosse Verwandtschaft besteht und diese Atome das Bestreben haben, sich zu vereinigen und Kohle zu bilden — erwartet werden, dass der Chlorkohlenstoff leicht zersetzbar ist; dieses ist aber nicht der Fall. Augenscheinlich, besteht nun nicht nur das Reagiren selbst in einer Bewegung, sondern auch in dem entstehenden zusammengesetzten Körper (in der Molekel) müssen sich die dasselbe bildenden Elemente (die Atome) in einer übereinstimmenden, beständigen Bewegung befinden (wie die Planeten im Sonnensystem). Es muss diese Bewegung einen Einfluss ausüben auf die Beständigkeit und Reaktionsfähigkeit und es hängen dieselben daher nicht nur von der Verwandtschaft der reagirenden Körper ab, sondern auch von den Reaktionsbedingungen, welche den Bewegungszustand der Elemente in den Molekeln verändern und von der Art, Form und Intensität der Bewegung, welche die Elemente im gegebenen Zustande besitzen. Hieraus ist zu ersehen, dass die mechanische Seite der chemischen Einwirkung höchst komplizirt sein muss.

kehrt dieselbe Maschine mechanisch in Bewegung gesetzt, so erhält man einen elektrischen Strom; man demonstrirt auf diese Weise den Uebergang der Elektrizität in mechanische Bewegung. Auf diesen Zusammenhang der chemischen Erscheinungen mit den physikalischen und mechanischen muss sich die chemische Mechanik gründen. Die hier berührten Fragen sind aber so komplizirt und relativ neu, dass wir noch keine zufriedenstellende Hypothese, geschweige denn eine ausgearbeitete Theorie derselben besitzen; im weiteren werden wir daher auf dieselben nicht mehr zurückkommen.

Der Verlauf einer chemischen Umwandlung in einer gewissen Richtung, wird nicht nur durch die Masse und die Zusammensetzung der Körper, die Vertheilung ihrer Bestandtheile und die ihnen eigene Verwandtschaft oder chemische Energie bestimmt, sondern hängt auch von den **Bedingungen** ab, unter denen sich die Körper befinden. Diese Bedingungen sind für die einzelnen Reaktionen sehr verschieden. Damit zwischen Körpern, die auf einander einwirken können, eine bestimmte chemische Reaktion vor sich gehe, sind vielfach Bedingungen erforderlich, die sich von den in der Natur vorkommenden bedeutend unterscheiden. So z. B. ist zum Brennen der Kohle nicht nur die Gegenwart von Luft und zwar des darin befindlichen Sauerstoffs erforderlich, sondern die Kohle muss auch erhitzt, d. h. auf eine hohe Temperatur gebracht werden. Wenn der ins Glühen gebrachte Theil der Kohle zu brennen anfängt, so vereinigt er sich mit dem Sauerstoff der Luft und entwickelt hierbei Wärme, welche wieder andere Theile der Kohle ins Glühen bringt, die dann weiter brennen. Ebenso wie das Brennen der Kohle durch das vorhergehende Erhitzen derselben bedingt wird, findet jede chemische Reaktion nur unter gewissen physikalischen, mechanischen und anderen Bedingungen statt. Die wichtigsten Bedingungen, die auf den Verlauf der chemischen Reaktionen einwirken, sind folgende:

a) *Die Temperatur.* Die chemischen Vereinigungs-Reaktionen gehen nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen vor sich. Als Beispiel lässt sich, neben der schon erwähnten, nur beim Erhitzen stattfindenden Verbrennung, die Vereinigung des Chlors oder des Kochsalzes mit Wasser anführen, die im Gegensatz zur Verbrennung, nur bei Temperaturen unter 0° vor sich geht. Bei höheren Temperaturen geht die Bildung dieser Verbindungen nicht vor sich, sondern es tritt ein vollständiges oder theilweises Zerfallen der schon gebildeten Verbindungen in ihre Bestandtheile ein. Die Nothwendigkeit einer erhöhten Temperatur zum Eintritt gewisser Vereinigungsreaktionen lässt sich in einigen Fällen dadurch erklären, dass durch die Wärme einer der reagirenden Körper aus dem festen Zustande in den flüssigen oder dampfförmigen übergeht,



wodurch eine vollständigere Berührung der auf einander reagirenden Theilchen möglich wird. Eine andere Ursache des grossen Einflusses des Erwärmens auf das Hervorrufen chemischer Reaktionen besteht darin, dass die physikalische Kohäsion oder der innere chemische Zusammenhang der gleichartigen Theilchen beim Erwärmen verringert wird, wodurch diese Theilchen leichter auseinanderfallen und neue Verbindungen eingehen. In den Fällen endlich, wo, wie bei den Zersetzungen, die Reaktion unter Wärmeaufnahme, unter Umwandlung von Wärme in latente chemische Energie vor sich geht, ist die Zuführung der Wärme von aussen selbstverständlich.

Von grosser Wichtigkeit ist der Einfluss der Temperaturerhöhung auf die zusammengesetzten Körper, da Vieles für die Annahme spricht, dass dieselben bei einem grösseren oder geringeren Hitzegrade sich alle zersetzen müssen. Beispiele dieser Einwirkung der Hitze sahen wir schon bei der Beschreibung der Zersetzung des rothen Quecksilberoxyds in Quecksilber und Sauerstoff und der trocknen Destillation des Holzes. Viele Körper zersetzen sich schon bei geringerer Erwärmung, das Knallquecksiber z. B., welches zum Füllen der Zündhütchen gebraucht wird, zersetzt sich beim Erwärmen auf etwas über 120°. Viele Bestandtheile der Thiere und Pflanzen zersetzen sich bei einer Temperatur von 250°. Andrerseits haben wir Grund anzunehmen, dass bei sehr niedrigen Temperaturen überhaupt keine chemischen Reaktionen stattfinden, wie wir das an den Pflanzen sehen, deren chemische Prozesse während der Winterkälte aufhören. Eine jede chemische Reaktion geht also nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen vor sich; auf der Sonne, wo die Temperaturen sehr hoch oder auf dem Monde, wo dieselben sehr niedrig sind, können zweifellos viele der von uns beobachteten Reaktionen gar nicht stattfinden.

Besonders bemerkenswerth ist der Einfluss der Erwärmung auf die umkehrbaren chemischen Reaktionen. Wenn z. B. ein zusammengesetzter Körper, der sich aus seinen Zersetzungsprodukten wiederbilden kann, erwärmt wird, und zwar bis zu der Temperatur, bei welcher seine Zersetzung beginnt, so wird letztere nicht auf einmal und vollständig vor sich gehen, sondern es wird in einem begrenzten Raume von einer gegebenen Menge des Körpers nur ein Theil zersetzt werden, während ein anderer Theil unverändert bleiben wird. Bei weiterer Temperatur-Steigerung nimmt die Menge des sich zersetzenden Stoffes zu, so dass einer jeden bestimmten Temperatur in dem gegebenen Raume ein bestimmtes Verhältniss zwischen der bereits zersetzten und der noch nicht veränderten Menge entspricht, bis endlich die Temperatur erreicht wird, bei der der zusammengesetzte Körper vollständig zerfällt. Diese unvollständige, von der Temperatur abhängige Zersetzung nennt

man **Dissoziation**; man unterscheidet eine Anfangs- und End-Temperatur der Dissoziation. Wenn bei einer gegebenen Temperatur die Dissoziation eintritt und ein oder alle Zersetzungsprodukte aus dem Bereiche des noch unzersetzten Theils des Körpers entfernt werden, so geht die Zersetzung bis zu Ende. Der Kalkstein z. B. wird in der Hitze des Kalkofens vollständig in Kalk und Kohlensäuregas zersetzt, weil das letztere aus dem Ofen entweichen kann. Wenn aber derselbe Kalkstein in einem geschlossenen Raume, z. B. in einem Flintenlaufe, dessen Oeffnung vernietet ist, erhitzt wird, so kann das Kohlensäuregas nicht entweichen und es wird bei jeder Temperatur, die höher ist, als die der beginnenden Dissoziation, immer nur ein Theil des Kalksteins zersetzt werden. Die Zersetzung hört auf, wenn der maximale Dissoziationsdruck, der der gegebenen Temperatur entspricht, erreicht ist.

Wird der Druck noch durch Einführung von Kohlensäuregas in den Reaktionsraum vergrössert, so findet Wiedervereinigung von Kohlensäure und Kalk statt, bei Abnahme des Druckes dagegen schreitet die Zersetzung weiter. Diese Zersetzung ist ganz analog der Verdampfung; wird der Dampf nicht entfernt, so erreicht sein Druck das der Temperatur entsprechende Maximum und die Verdampfung hört auf. Wenn man dann Dampf von aussen zuführt, so wird ein Theil desselben verflüssigt; wenn aber ein Theil des Dampfes entfernt wird so findet, bei unveränderter Temperatur, Verdampfung neuer Mengen statt. Der Begriff der Dissoziation ist von Henri Sainte-Claire Deville in die Wissenschaft eingeführt worden, und soll weiter unten ausführlich entwickelt werden. Hier sei nur bemerkt, dass die von einander getrennten Bestandtheile eines Körpers sich desto leichter wieder verbinden, je mehr die Temperatur sich der Anfangstemperatur der Dissoziation nähert; mit anderen Worten — die Anfangstemperatur der Dissoziation liegt in der Nähe der Anfangstemperatur der Wiedervereinigung.

b) Der *Einfluss des galvanischen Stromes* und der Elektrizität auf den Verlauf chemischer Umwandlungen ist im Allgemeinen ganz analog dem Einfluss der Wärme. Der grösste Theil der den galvanischen Strom leitenden Körper wird beim Einwirken der Elektrizität zersetzt Die Wiedervereinigung tritt gewöhnlich unter annähernd denselben Bedingungen ein, welche die Zersetzung hervorrufen. Daher findet beim Einwirken der Elektrizität ebenso häufig Vereinigung wie Zersetzung statt, ganz wie bei der Einwirkung von Wärme. Wie diese letztere, muss auch die Elektrizität als eine besondere Art molekularer Bewegung angesehen werden und alles, was über den Einfluss der Wärme gesagt wurde, gilt auch in Bezug auf die durch den elektrischen Strom hervor-

gerufenen Erscheinungen. Durch denselben kann die Zersetzung eines Körpers in seine Bestandtheile viel bequemer erreicht werden, da sie schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet. Selbst die beständigsten Körper lassen sich durch den Strom zersetzen, wobei die Zersetzungsprodukte an den verschiedenen Polen oder Elektroden, durch welche der Strom in den Körper eintritt, erscheinen. Die Körper, welche an dem positiven Pole (der Anode) erscheinen, werden elektronegative genannt und die an der Kathode, d. h. auf dem (mit dem Zinke im gewöhnlichen galvanischen Elemente verbundenen) negativen Pole auftretenden nennt man elektropositive Körper. Zu den erstern gehören die nichtmetallischen Körper, wenigstens in der Mehrzahl der Fälle, wie: Chlor, Sauerstoff u. a., ebenso die Säuren und ihnen ähnliche Körper. An dem negativen Pole erscheinen die Metalle, Wasserstoff und ähnliche Zersetzungsprodukte. Die Zersetzung zusammengesetzter Körper mittelst des galvanischen Stromes hat in der Geschichte der Chemie zu höchst wichtigen Entdeckungen geführt. Viele einfache Körper sind auf diese Weise entdeckt worden. Bekannt ist namentlich die Darstellung der Metalle Kalium und Natrium, deren Verbindung mit Sauerstoff Lavoisier und die Chemiker seiner Zeit nicht zu lösen verstanden. Erst der Engländer Davy zeigte, dass diese Verbindungen durch den galvanischen Strom zersetzt werden und erhielt am negativen Pole die in denselben enthaltenen Metalle: Kalium und Natrium.

c) Auch durch die *Einwirkung des Lichtes* werden einige, wenig beständige Verbindungen zersetzt. Auf der Zersetzbarkeit der Silbersalze durch das Licht beruht z. B. die Photographie. Die mechanische Arbeit der die Erscheinungen des Lichts bedingenden Schwingungen ist sehr gering und es werden deshalb, wenigstens unter den gewöhnlichen Bedingungen, nur wenig beständige Körper durch das Licht zersetzt. Aber es giebt eine Reihe von chemischen, unter dem Einflusse des Lichts vor sich gehender Erscheinungen, die noch der Aufklärung harren. Es sind dies die Erscheinungen in den Pflanzen, in denen ganz eigenthümliche Zersetzungen und Vereinigungen vor sich gehen, die auf künstliche Weise oft nicht dargesfellt werden können. So z. B. wird das gegenüber der Einwirkung des Stromes und der Wärme so beständige Kohlensäuregas in den Pflanzen, unter dem Einflusse des Lichts, zersetzt wobei es Sauerstoff ausscheidet. In anderen Fällen werden durch die Einwirkung des Lichts nur wenig beständige Verbindungen zersetzt, die auch beim Erhitzen und beim Einwirken anderer Reagentien, leicht Zersetzungen erleiden. Das Chlor vereinigt sich mit Wasserstoff nicht nur unter dem Einfluss der Wärme, sondern auch des Lichts; wir sehen also, dass Vereinigungen ebenso wie Zersetzungen, durch die Einwirkung sowol des Lichts, wie auch der Wärme und der Elektrizität hervorgerufen werden können.

d) *Mechanische Einflüsse* wirken gleichfalls auf den Verlauf von chemischen Umwandlungen ein, und zwar sowol auf Vereinigungen, wie auch auf Zersetzungen. Viele Stoffe werden schon durch Schlag oder Reibung zersetzt, so z. B. die Jodstickstoff genannte Verbindung, die aus Stickstoff, Jod und Wasserstoff besteht; das Knallquecksilber zersetzt sich vom Schlage auf das Zündhütchen. Durch mechanische Reibung entzündet sich der Schwefel und verbrennt auf Kosten des im Berthollet'schen Salze enthaltenen Sauerstoffs.

e) Ausser den verschiedenen, eben auseinandergesetzten Bedingungen wirkt fördernd oder hindernd auf den Verlauf der chemischen Reaktionen, *der Grad der gegenseitigen Berührung* der reagirenden Körper ein. Vergrössert man die Zahl der Berührungspunkte, so beschleunigt man, unter sonst gleichbleibenden Bedingungen, den Reaktionsverlauf. Es genügt darauf hinzuweisen, dass das ölbildende Gas durch Schwefelsäure nur bei fortgesetztem Schütteln absorbirt wird, während unter gewöhnlichen Bedingungen, wenn dieses Gas nur mit der Oberfläche der Säure in Berührung kommt, keine Absorption stattfindet. Soll zwischen zwei festen Körpern eine vollständige gegenseitige Reaktion vor sich gehen, so müssen dieselben zunächst in möglichst feines Pulver verwandelt und gut mit einander vermischt werden. Pulverförmige Körper wirken, bei gewöhnlicher Temperatur, nicht aufeinander ein, können aber in Reaktion treten, wenn sie stark zusammengepresst werden. Unter einem Druck von 6000 Atmosphären verbindet sich der Schwefel mit vielen Metallen schon bei gewöhnlicher Temperatur und viele Metalle bilden unter diesem Drucke, wenn sie in Pulverform angewandt werden, Legirungen mit einander. Die Ursache der hierbei eintretenden Reaktionen liegt augenscheinlich in der durch den Druck hervorgerufenen Vermehrung der Berührungspunkte und Vergrösserung der Berührungsflächen. Da in allen drei Agregatzuständen des Stoffes, wenn auch in verschiedenem Maasse und verschiedener Form das Vorhandensein einer innern Bewegung und Beweglichkeit der die Körper bildenden Molekeln anzunehmen ist, so ist ohne Zweifel der Eintritt von Reaktionen zwischen festen Körpern ebenso möglich, wie zwischen flüssigen und gasförmigen. Von grosser Wichtigkeit ist ferner der Umstand, dass die innere Bewegung oder der Zustand der Molekeln im Innern des Stoffes ein anderer sein muss, als auf seiner Oberfläche. Auf eine jede, sich im Innern des Körpers befindende Molekel wirken von allen Seiten andere, ebensolche Molekeln ein, während an der Oberfläche die Einwirkung nur von einer Seite stattfindet. An den Berührungsflächen eines Körpers mit andern Körpern wird daher der Zustand des Stoffes eine grössere oder geringere Veränderung erleiden, welche mit der durch Temperatur-Erhöhung hervorgerufenen



verglichen werden kann. Es erklären sich auf diese Weise die zahlreichen chemischen **Kontakt-Reaktionen**, d. h. Reaktionen, in denen gewisse Körper durch ihre blosse Anwesenheit (Berührung, Kontakt), ohne sichtbare Veränderungen zu erleiden. wirken. Besonders oft wirken auf diese Weise poröse und pulverförmige Körper, namentlich Platinschwamm und Kohle. Schwefeldioxyd vereinigt sich nicht direkt mit Sauerstoff, aber in Gegenwart von Platinschwamm geht die Vereinigung vor sich[37]).

Die in vorliegender Einleitung erörterten allgemeinen chemischen Begriffe können erst dann vollständig richtig erfasst werden, wenn der spezielle, die einzelnen Stoffe und Erscheinungen behandelnde Theil der Chemie durchgenommen sein wird. Dennoch war es unumgänglich, von Anfang an den Leser mit solchen grundlegenden Prinzipien, wie die Gesetze der Erhaltung des Stoffes und der Kraft bekannt zu machen, weil nur an der Hand dieser Prinzipien die Darlegung des speziellen Theiles der Chemie fruchtbringend und überhaupt ausführbar ist.

Erstes Kapitel.

Das Wasser und seine Verbindungen.

Das Wasser findet sich in der Natur fast überall und in allen drei Aggregatzuständen. Als Wasserdampf ist es in der Atmosphäre enthalten und verbreitet sich in dieser Form über die ganze Erdoberfläche. Beim Abkühlen verdichten sich die Wasserdämpfe

37) Die Kontakt-Erscheinungen sind besonders ausführlich von *Konowalow* untersucht worden (1884). Meiner Ansicht nach muss die Voraussetzung gemacht werden, dass an den Berührungspunkten der Körper der Zustand der inneren Bewegung der Atome in den Molekeln eine Veränderung erleidet. Diese Bewegung bedingt aber die chemischen Reaktionen, so dass infolge des Kontaktes Vereinigungs-, Zersetzungs und Substitutions-Reaktionen vor sich gehen. Konowalow hat gezeigt, dass viele Körper bei einem gewissen Zustande ihrer Oberfläche Kontaktwirkungen ausüben, so z. B. wirkt pulveriörmfge Kieselerde (aus dem Hydrate) zersetzend auf einige Ester ein, analog dem Platin. Da chemische Reaktionen nur dann vor sich gehen, wenn die Theilchen der reagirenden Körper in innigste Berührung mit einander kommen, so ist wol anzunehmen, dass die Reaktionen durch beim Kontakte eintretende Veränderungen in der Vertheilung der Atome in den Molekeln gleichsam vorbereitet werden. Hierdurch erlangen die Kontakterscheinungen eine grosse Bedeutung. Es lässt sich z. B. durch dieselben erklären, dass ein Gemisch von Wasserstoff mit Sauerstoff bei verschiedener Temperatur Wasser bildet (explodirt), je nach der Natur des erhitzten Körpers, durch welchen dem Gasgemische die erforderliche Wärme zugeführt wird. Für die chemische Mechanik müssen die Kontaktwirkungen eine grosse Bedeutung erlangen, doch bis jetzt sind sie noch wenig erforscht.



und geben Schnee, Regen, Hagel, Thau und Nebel. In einem Kubikmeter (oder 1.000.000 Kubikcentimetern oder 1000 Litern) Luft können bei 0° nur 4,8 Gramm Wasser, bei 20° etwa 17,0 g und bei 40° etwa 50,7 g enthalten sein; gewöhnlich enthält aber die Luft nur gegen 60 pCt. der Feuchtigkeit, die sie zu fassen vermag. Enthält die Luft weniger als 40 pCt. dieser Feuchtigkeitsmenge, so erscheint sie uns trocken, wenn dagegen der Gehalt 80 pCt. übersteigt, so wird sie für feucht gehalten [1]). Das als Regen

---

1) In der chemischen Praxis hat man es fortwährend mit Gasen zu thun, die sehr oft über Wasser gesammelt werden müssen, hierbei geht das Wasser in Dampf über, der sich mit den Gasen vermengt. Es ist daher von Wichtigkeit jedesmal die Menge des Wassers oder der Feuchtigkeit, welche in der Luft und anderen Gasen enthalten sind, berechnen zu können. Wir wollen daher diese Frage einer genaueren Betrachtung unterziehen. Stellen wir uns einen in einer Quecksilber-Wanne stehenden und mit trocknem Gase gefüllten Cylinder vor, in welchem das Gas das Volum v bei einer Temperatur t° und einem Drucke oder Tension von h mm einnehme (h Millimeter Quecksilbersäule bei 0°). Führt man nun in den Cylinder soviel Wasser ein, dass ein kleiner Theil desselben flüssig bleibt, dass also das Gas mit Wasserdämpfen gesättigt ist, so nimmt das Volum des Gases zu (nimmt man viel Wasser, so wird ein Theil des Gases sich lösen und das Gasvolum kann abnehmen). Nimmt man ferner an, dass nach dem Wasserzusatz die Temperatur dieselbe bleibt, so werden sich der Druck und das Volum vergrössern. Wenn nun durch Steigerung des Druckes das ursprüngliche Volum wiederhergestellt wird, so muss der Druck oder die Spannung grösser als h, und zwar $h + f$ werden; durch Einführen von Wasserdampf wird also eine Zunahme der Gasspannung stattfinden. Die Beobachtungen von Dalton, Gay-Lussac und Regnault haben gezeigt, dass diese Zunahme dem Maximaldrucke entspricht, der dem Wasserdampf bei der Beobachtungstemperatur eigen ist. In Tabellen, welche die beobachtete Tension des Wasserdampfes angeben, lässt sich für jede Temperatur der entsprechende Maximaldruck finden. Die Grösse f entspricht eben diesem Maximaldrucke des Wasserdampfes, was auf folgende Weise ausgedrückt wird: Der Maximaldruck, den in einem geschlossenen Raume Wasser — und andere Dämpfe ausüben, ist, unabhängig davon, ob da Raum leer oder gaserfüllt ist, derselbe. Diese Regel ist unter dem Namen des Gesetzes von Dalton bekannt. Wenn sich das Volum v eines trocknen Gases unter dem Drucke h und das eines feuchten, mit Wasserdampf gesättigten unter dem Drucke $h + f$ befindet, so wird bei diesem letzterem Drucke, nach dem Mariotte'schen Gesetze, das trockne Gas das Volum $\frac{vh}{h+f}$, der Wasserdampf das Volum $v - \frac{vh}{h+f}$ oder $\frac{vf}{h+f}$ einnehmen. Das Volum des trocknen Gases und das der in ihm enthaltenen Feuchtigkeit werden sich also, unter dem Drucke $h + f$, wie $h : f$ verhalten. Folglich werden sich, bei einem Drucke n, wenn der Raum mit Wasserdampf gesättigt ist, die darin enthaltenen Volume trockner Luft und Feuchtigkeit wie $n-f : f$ verhalten, wobei f dem in der Tabelle zu findenden Druck des Wasserdampfes entspricht. Wenn also das Volum eines mit Dämpfen gesättigten Gases N unter dem Drucke H gemessen ist, so wird das Volum des trocknen Gases, unter demselben Drucke, $N\frac{H-f}{H}$ sein, weil das Volum N in Theile getheilt werden muss, die sich wie $H-f : f$ verhalten. In der That muss sich das ganze Volum N zu dem des trocknen Gases x wie $H:H-f$ verhalten, folglich $N : x = H : H-f$, woraus sich $x = N\frac{H-f}{H}$ ergibt. Unter

oder Schnee niederfallende Wasser dringt im flüssigen Zustande ins Erdreich, kommt als Quellen wieder zum Vorschein und sammelt sich zu Bächen, Seen, Flüssen, Meeren und Ozeanen. Andrerseits wird das Wasser von den Pflanzen durch die Wurzeln aufgesogen und bildet 40 bis 80 Gewichtsprozente der Bestandtheile derselben. Ebensoviel Wasser enthalten auch die Thiere. Im festen Zustande erscheint das Wasser als Schnee, Eis oder in einer intermediären Form (Firn), in der es auf den mit ewigem Schnee bedeckten Gebirgen vorkommt. Im Wasser der

---

einem anderen Drucke z. B. von 760 mm wird das Volum des trocknen Gases $\frac{x\ H}{760}$ oder $\frac{H-f}{760}$ sein. Es ergibt sich hieraus die folgende praktische Regel: wenn das Volum eines mit Wasserdämpfen gesättigten Gases bei einem Drucke von H mm gemessen ist, so ergibt sich das darin enthaltene Volum des trocknen Gases, wenn man das Volum findet, welches dem Drucke H, verringert um den der Beobachtungstemperatur zukommenden Druck des Wasserdampfes, entspricht. Hat man z. B. bei einem Drucke von 747,3 mm. Quecksilber (bei 0°) 37,5 Kubik-Centimeter mit Wasserdämpfen gesättigter Luft bei 15,3° gemessen, so ergibt sich das Volum der trocknen Luft bei 0° und 760 mm durch folgende Rechnung. Der 15,3° entsprechende Druck des Wasserdampfes ist 12,9 mm, folglich das Volum der trocknen Luft bei 747,3 mm u. 15,3° gleich $37{,}5\ \frac{747{,}3-12{,}9}{747{,}3}$; bei 760 mm wird es gleich $37{,}5\ \frac{734{,}4}{760}$ sein und bei 0° gleich $37{,}5\ \frac{734{,}4}{760} \cdot \frac{273}{273+15{,}5} = 34{,}31$ Kubik-Centimeter.

Nach dieser Regel lässt sich berechnen, welches Volum die Feuchtigkeit unter gewöhnlichem Druck bei verschiedener Temperatur einnehmen wird: bei 30° C. z. B. ist $f = 31{,}3$, folglich sind in 100 Volum feuchten Gases oder Luft unter 760mm Druck $100 \cdot \frac{31{,}5}{760}$ oder 4,110 Volum Feuchtigkeit enthalten. Auf dieselbe Weise findet man bei 0° 0,61, bei 10° 1,21, bei 20° 2,29 und bei 50° 12,11 Volumprocente Feuchtigkeit. Hiernach lässt sich beurtheilen, wie gross die Fehler bei Messungen von Gasvolumen sein könnten, wenn die Feuchtigkeit nicht in Betracht gezogen werden würde, und wie bedeutend die Volum-Veränderungen der Luft sind, je nach dem dieselbe Wasserdampf aufnimmt oder abgibt. Auch die verschiedenen atmosphärischen Erscheinungen (Winde, Aenderungen im Luftdruck, Niederschläge, Stürme) finden hierdurch ihre Erklärung.

Ist ein Gas nicht vollständig mit Wasserdämpfen gesättigt, und soll sein Volum im trocknen Zustande bestimmt werden, so muss zunächst der Feuchtigkeitsgrad dieses Gases bekannt sein. Die vorher angegebenen Verhältnisse beziehen sich auf die maximale Wassermenge, welche in dem Gase unter bestimmten Bedingungen überhaupt vorhanden sein kann. Der Feuchtigkeitsgrad gibt nun an, welcher Theil dieser Menge thatsächlich in dem nicht mit Wasserdampf gesättigten Gase enthalten ist. Wenn folglich die Feuchtigkeit des Gases 50 pCt. d. h. die Hälfte beträgt, so ist das Volum des trocknen Gases bei 760 mm gleich dem des feuchten, multiplizirt mit $\frac{h-0{,}5\,f}{760}$ oder allgemeiner, mit $\frac{h-rf}{760}$, wobei r den Feuchtigkeitsgrad bezeichnet. Aus dem Volum des feuchten Gases lässt sich, folglich, das des trocknen genau feststellen, wenn das Gas mit Wasserdampf gesättigt ist, anderen Falles muss der Feuchtigkeitsgrad bestimmt werden. Hat man das Volum eines feuchten Gases zu messen, so

Flüsse[2]) Quellen[3]), Ozeane, Meere, Seen und Brunnen sind verschiedene Stoffe in Lösung enthalten, vorzugsweise aber Salze, d. h. Stoffe die dem

---

muss das Gas vollständig getrocknet oder vollständig mit Wasserdampf gesättigt oder es muss endlich der Feuchtigkeitsgrad bestimmt werden. Man benutzt gewöhnlich die zweite Methode, weil die erste und letzte unbequem sind. Zu dem Zwecke bringt man in die Glocke, welche das zu messende Gas enthält, Wasser, wartet einige Zeit bis sich das Gas mit Feuchtigkeit gesättigt, beachtet, dass ein Theil des Wassers unverdampft bleibt und bestimmt dann das Volum des mit Wasserdampf gesättigten Gases, woraus das Volum des trocknen Gases berechnet wird. Um das Gewicht der Wasserdämpfe in einem Gase zu finden, muss das Gewicht eines Kubikmasses der Dämpfe bei 0° und 760 mm. Druck bekannt sein. Ein Kubikcentimeter Luft wiegt 0,001293 Gramm und die Dichte des Wasserdampfes beträgt 0,62, woraus sich das Gewicht eines Kubikcentimeters Wasserdampf bei 0° und 760 mm. auf 0,0008 g berechnet. Bei einer Temperatur von t° und einem Drucke von h wird ein Kubikcentimeter Dampf $0{,}0008\frac{h}{760} \cdot \frac{273}{273+t}$ wiegen. Bei einer Temperatur von t^0 und einem Drucke von h mm sind in v Volum Gas $v\ \frac{f}{h}$ Volum an Wasserdämpfen, welche das Gas sättigen, enthalten; folglich ist das Gewicht des in v Volum Gas enthaltenen Wasserdampfes gleich $v\ \frac{f}{h} \cdot 0{,}0008 \cdot \frac{h}{760} \cdot \frac{273}{273+t}$ oder $v.\ 0{,}0008 \cdot \frac{f}{760} \cdot \frac{273}{273+t}$.

Das Gewicht des in einer Volumeinheit enthaltenen Wassers hängt also nur von der Temperatur und nicht vom Drucke ab. Die Verdampfung geht in der Luft ebenso vor sich, wie im luftleeren Raume. Das Dalton'sche Gesetz drückt dieses Verhalten folgendermaassen aus: Gase und Dämpfe verbreiten sich in einander ebenso, wie in der Leere. Ein gegebener Raum wird bei einer gegebenen Temperatur immer ein und dieselbe Menge von Dämpfen fassen, welches auch der Druck des den Raum füllenden Gases sein mag. Wenn der Feuchtigkeitsgrad r ist, so befinden sich in v Kubikcentimetern Gas an Wasserdämpfen:

$$p = v\ 0{,}0008\ \frac{f \cdot r}{760} \cdot \frac{273}{273+t}\ \text{Gramme}$$

Kennt man das Gewicht des in einem gegebenen Gasvolum enthaltenen Dampfes p, so ergibt sich, wie leicht zu ersehen, der Feuchtigkeitsgrad $r = \frac{p}{v\ 0{,}0008} \cdot \frac{760}{f} \cdot \frac{273+t}{273}$. Hierauf beruht eine sehr genaue Bestimmung des Feuchtigkeitsgrades der Luft nach dem Gewicht des in einem gegebenen Volum derselben enthaltenen Wassers. Aus der vorhergehenden Formel lässt sich leicht in Grammen das Gewicht des Wassers berechnen, das unter einem beliebigen Drucke in einem Kubikmeter oder in einer Million Kubikcentimeter mit Dämpfen gesättigter Luft bei verschiedenen Temperaturen enthalten ist; bei 30° z. B. ist $f = 31{,}5$, folglich $p = 1000000 \cdot 0{,}0008 \cdot \frac{31{,}5}{760} \cdot \frac{273}{273+30}$ oder 29,84 Gramm. Die hier für Gase und Dämpfe angewandten Gesetze von Mariotte, Dalton und Gay-Lussac sind nicht ganz genau, kommen aber der Wahrheit sehr nahe. Wären diese Gesetze vollständig genau, so müsste ein Gemisch von mehreren Flüssigkeiten, die eine bestimmte Dampftension besitzen, einen sehr bedeutenden Druck ausüben können; dieses ist aber nicht der Fall. In Wirklichkeit ist, wie die Versuche von Regnault und and. gezeigt haben, die Tension des Wasserdampfes in einem Gase immer etwas geringer, als im luftleeren Raume, und das Gewicht des Dampfes, welches von einem Gase aufgenommen wird, etwas geringer, als dasjenige, das sich nach dem Dalton'schen Gesetze berechnet. Hieraus folgt, dass auch die Tension des Wasserdampfes

gewöhnlichen Kochsalz sowol ihren physikalischen, als auch wichtigsten chemischen Eigenschaften nach ähnlich sind. Die verschie-

in der Luft etwas geringer sein wird, als im luftleeren Raume, wodurch sich die im Vergleich mit der berechneten geringere Gewichtsmenge des Wasserdampfes in der Luft erklärt. Der Unterschied zwischen der Tension des Dampfes in der Luft und im luftleeren Raume übersteigt übrigens nicht $^1/_{20}$ der Gesammt-Tension, so dass man in der Praxis ohne weiteres das Gesetz von Dalton anwenden kann. Diese geringe beim Vermischen von Gasen und Dämpfen stattfindende Abnahme der Tension weist bereits auf eine beginnende chemische Veränderung hin. Dem Wesen nach findet hier, ebenso wie beim Kontakte (s. die vorhergehende Anmerkung), eine Veränderung der Bewegung der Atome in den Molekeln und folglich auch der Bewegung der Molekeln selbst statt.

Die gleichförmige Vermischung von Luft und anderen Gasen mit Wasserdämpfen und die Fähigkeit des Wassers in Dampf überzugehen und mit Luft ein homogenes Gemisch zu bilden, können als Beispiele von physikalischen Erscheinungen dienen, die den chemischen ähnlich sind und bereits einen Uebergang von den ersteren zu den lezteren bilden. Zwischen Wasser und trockner Luft besteht gleichsam eine Verwandtschaft, die es bewirkt, dass die Luft mit Wasserdampf gesättigt wird. Ein homogenes Gemisch bildet sich aber fast unabhängig von der Natur des Gases, in welchem die Verdampfung vor sich geht; selbst im luftleeren Raume ist die Erscheinung ganz dieselbe, wie in einem Gase, so dass die Ursache des Verdampfens nicht in den Eigenschaften des Gases, nicht in seinem Verhalten zum Wasser, sondern in den Eigenschaften des Wassers selbst zu suchen ist; es tritt hier noch keine chemische Verwandtschaft, wenigstens keine deutlich entwickelte, hervor. Dass aber letztere dennoch theilweise zum Vorschein kommt, muss aus den Abweichungen vom Dalton'schen Gesetz gefolgert werden.

2) Das aus der **Atmosphäre** herabfallende Wasser enthält die Gase der Luft, Salpetersäure, Ammoniak, organische Verbindungen, Salze des Natriums, Magnesiums und Calciums in Lösung und, als mechanische Beimengung, Staub und in der Luft suspendirt gewesene Keime. Der Gehalt an diesen und einigen anderen Bestandttheilen ist sehr verschieden. Selbst zu Anfang und Ende eines herabfallenden Regens werden nicht selten bedeutende Veränderungen bemerkt, so z. B. bestimmte Boussingault in einer aufgefangenen Regen-Probe den Gehalt an Ammoniak zu 3,7 g im Kubikmeter, während er in einer zu Ende des Regens gesammelten Probe nur 0,64 g fand. Im Mittel enthielt das Wasser dieses Regens im Kubikmeter 1,47 g Ammoniak. Im Laufe eines Jahres erhält eine Dessjatine (=$109_{,25}$ Ar) Land bis zu 15 Kilogramm Stickstoff in Form von Stickstoffverbindungen. Marchand fand in einem Kubikmeter Schneewasser $15_{,63}$ g und in einem Kubikmeter Regenwasser $10_{,07}$ g schwefelsaures Natrium. Angus Smith zeigte, dass nach einem 32 stündigen Regen in Manchester in einem Kubikmeter Regenwasser noch $34_{,3}$ g Salze enthalten waren Im Regenwasser wurden auch ziemlich bedeutende Mengen organischer Stoffe, nämlich bis 25 g in einem Kubikmeter gefunden. Der Gesammt-Gehalt an festen Stoffen erreicht im Regenwasser 50 g im Kubikmeter. Regenwasser enthält gewöhnlich sehr wenig Kohlensäure, während fliessendes Wasser ziemlich reich daran ist. Von besonderer Wichtigkeit sind die mit dem Regen in den Boden gelangenden Stoffe für die Ernährung der Pflanzen.

Flusswasser, dem das atmosphärische Wasser durch Quellen zugeführt wird, enthält gewöhnlich in 1000000 Gewichtstheilen 50 bis 1600 Thl. Salze. An festen Stoffen enthalten einige der bekanntesten Flüsse im Kubikmeter oder 1000000 Gewichtstheilen die folgenden Mengen: der Don 124, die Loire 135, der St. Lorenzstrom 170, die Rhône 182, der Dnjepr 187, die Donau 117 bis 234, der Rhein 158 bis 317, die Seine 190 bis 432, die Themse bei London 400 bis 450, in ihrem oberen Laufe 387 und im unteren 1617, der Nil

denen Wasser unterscheiden sich nach der Menge und Natur der

1580 und der Jordan 1052 Gewichtstheile. Das Wasser der Newa zeichnet sich durch einen sehr geringen Gehalt an festen Beimengungen aus. Nach den Untersuchungen von Trapp befinden sich in einem Kubikmeter Newawasser 32 g nicht brennbarer und 23 g organischer Stoffe, im Ganzen 55 g. Von allen anderen bekannten Flüssen unterscheidet sich die Newa durch ihr besonders reines Wasser. Um den Einfluss der Ufer und der Verunreinigungen, die in die Flüsse kommen, zu veranschaulichen, seien hier dieselben Untersuchungen J. Trapp's angeführt, nach denen z. B. das Wasser der Fontanka (eines Armes der Newa in St. Petersburg) schon 36 g mineralischer und 25 g organischer Bestandheitle enthält, also im Ganzen 61 g; der Katharinenkanal (gleichfalls in St. Petersburg) enthält 66 g. Das Wasser des Ladogasees enthält 27 g unorganischer und 20 g organischer Bestandtheile, also im Ganzen nur 47 g. Nach neueren Analysen von Pöhl (vom Jahre 1887) enthält das Newawasser auf 1 Tonne: 1,6 g suspendirter, 22 g organischer und 38 g mineralischer Stoffe; von letzteren sind 13 g Kalk, 0,16 g Ammoniak und 0,7 g Salpetersäure. In einem Kubikcentimeter Wasser aus dem Ladogasee fand Pöhl 246 Mikroorganismen und im Newawasser 1550. Ein grosser Gehalt an Beimengungen, namentlich organischer Stoffe, die von ins Wasser gelangenden faulenden Substanzen herstammen, macht das Wasser vieler Flüsse zum Gebrauche untauglich.

Den grössten Theil der im Flusswasser gelösten Bestandtheile bilden Kalksalze. Es enthalten an kohlensaurem Calcium 100 Theile festen Rückstandes aus dem Wasser: der Loire 53 pCt., der Themse gegen 50 pCt., der Elbe 55 pCt., der Weichsel ebenso auch der Donau 65 pCt., des Rheines 55 bis 75 pCt., der Seine 75 pCt. und der Rhône 82 bis 94 pCt. Das Newawasser enthält in 100 Thl. seiner Salze gegen 40 pCt. kohlensaures Calcium. Der hohe Gehalt an diesem Salz erklärt sich durch die weite Verbreitung desselben im Erdreich, aus welchem es leicht in Lösung übergeht, wenn das durchfliessende Wasser Kohlensäure gelöst enthält. Ausser kohlensaurem und schwefelsaurem Calcium enthält das Flusswasser: Magnesia, Kieselerde, Chlor, Natrium, Kalium, Thonerde, Salpetersäure und Mangan. Das Vorhandensein von Phosphorsäure ist bis jetzt nicht in jedem Flusswasser mit Sicherheit nachgewiesen worden, wogegen Salpetersäure fast in allen genau untersuchten Flusswassern aufgefunden wurde. Das Wasser des Dnjepr's enthält nicht mehr als 0,4 g und das des Don's nicht über 5 g phosphorsaures Calcium in 100 g Rückstandes. Im Seinewasser beträgt die Menge der salpetersauren Salze 15 g, in der Rhône 8 g. Viel geringer ist der Gehalt an Ammoniak. Im Rhein beträgt er 0,5 g im Juni und nur 0,2 g im October; den nämlichen Ammoniak-Gehalt zeigt die Seine. Derselbe ist also geringer, als im Regenwasser. Trotz dieser geringen Menge führt dennoch der Rhein allein im Laufe von 24 Stunden dem Ozean 16245 Kilogr. Ammoniak zu. Der verschiedene Gehalt an Ammoniak im Fluss- und Regenwasser wird dadurch bedingt, dass beim Durchsickern des Wassers durch den Boden letzterer das Ammoniak ebenso wie Phosphorsäure, Kaliumsalze und andere Stoffe zurückhält.

Trinkwasser wird gesundheitsschädlich, wenn es viele sich in Zersetzung befindende Organismenreste enthält, in deren Gegenwart sich niedere Organismen (Bakterien) entwickeln können, die dann oft Träger und Ursache von Infektionskrankheiten werden. Dieses Forschungs-Gebiet ist im letzten Jahrzehnt, dank den Arbeiten von Pasteur, Koch und vieler Anderer besonders erfolgreich untersucht, so dass jetzt die Möglichkeit geboten ist, sogar die Zahl und die Eigenschaften der im Wasser enthaltenen Keime festzustellen. Es sind die Krankheits- oder pathogenen Bakterien aufgefunden worden, durch deren Vermehrung bestimmte Krankheiten, z. B. Typhus, Milzbrand, entstehen können. Bei bakteriologischen Untersuchungen wird aus Wasser, das vorher mehrere mal (nach gewissen Zwischenräumen) auf 100° erwärmt d. h. sterilisirt worden ist, (in welchem also alle Bakterien getödtet

darin enthaltenen Salze. Es gibt bekanntlich Süss-, Salz-, Eisen-

---

sind), und einer Lösung von Leim (Gelatine, Gallerte) eine sogen. Nährflüssigkeit bereitet, in welcher sich die Bakterienkeime des Wassers entwickeln und vermehren können. Zu der Nährflüssigkeit oder Gallerte wird eine bestimmte geringe Menge des zu untersuchenden Wassers gebracht (das zuweilen noch mit sterilisirtem Wasser verdünnt wird, um die Keime leichter zählen zu können) und das Ganze, geschützt gegen den Staub der Luft (die gleichfalls Keime enthält), so lange stehen gelassen, bis sich aus jedem Keime sogenannte Kolonien niederer Organismen entwickelt haben. Die entstehenden Kolonien sind mit blossen Auge (als Flecken) erkennbar und daher leicht zu zählen; sie können unter dem Mikroskope näher bestimmt werden und auf ihre pathogenen Eigenschaften (sich in höheren Organismen zu vermehren) geprüft werden. Die meisten der Bakterien sind dem Organismus unschädlich; unstreitig gibt es aber pathogene Bakterien deren Anwesenheit eine der Ursachen gewisser Erkrankungen ist und die als Verbreiter dieser Krankheiten zu betrachten sind. Die Menge der Bakterien in einem Kubikcentimeter Wasser erreicht zuweilen die ungeheure Zahl von Hunderttausenden und Millionen. Das Wasser einiger Quellen und Brunnen und auch einiger Flüsse enthält wenig Bakterien und ist unter den gewöhnlichen Bedingungen (wenn es nicht durch Beimengungen verunreinigt wird) frei von pathogenen Bakterien. Beim Kochen des Wassers wird die Lebensthätigkeit der Bakterien und ihre Fähigkeit zur Vermehrung vernichtet, aber es bleiben die zur Entwicklung der Bakterien erforderlichen organischen Stoffe zurück. Gutes Trinkwasser enthält nicht mehr als 300 Bakterien in einem Kubikcentimeter.

Die Menge der im Wasser enthaltenen verschiedenen Ueberreste zerfallener Organismen lässt sich theilweise nach dem Stickstoff-Gehalt beurtheilen, da alle Organismen stickstoffhaltige Verbindungen enthalten. Hierbei ist zu bemerken, dass Stickstoff in Form von organischen Substanzen von dem in Form von Stickstoffoxyden (Salpetersäure) vorhandenen unterschieden und jeder besonders bestimmt werden muss. Ersterer wird selbst beim Erwärmen und Einwirken von reduzirenden Substanzen, wie z. B. schwefliger Säure, aus dem Wasser nicht ausgeschieden, während der in Form von Oxyden vorhandene Stickstoff bei dieser Behandlung in Freiheit gesetzt wird. Wird z. B. zu Wasser Salzsäure und Eisenchlorür zugesetzt, so bildet der als Salpetersäure darin enthaltene Stickstoff Stickoxyd, das abgeschieden und gemessen werden kann. Ein Gehalt an Salpetersäure weist darauf hin, dass die im Wasser enthaltenen organischen Stoffe bereits oxydirt sind. Ein Wasser, das in einer Million Theilen einen Theil Stickstoff als Salpetersäure) enthält, wird für durchaus schädlich gehalten und seine Benutzung als Trinkwasser ist zu vermeiden. Frankland fand im Wasser der Themse bei London 1,8 g oxydirten Stickstoffs und 0,22 bis 0,5 g Stickstoff in Form organischer Verbindungen.

Der Gehalt an gelösten Gasen ist im Flusswasser viel konstanter, als der an festen Bestandtheilen. Ein Liter oder 1000 Kub.-Centim. Wasser enthalten gewöhnlich 40 bis 55 Kub.-Centim. unter normalen Bedingungen gemessener Gase. Im Winter ist der Gehalt an Gasen grösser, als im Sommer und Herbste. Enthält ein Liter 50 Kub.-Centim. Gas, so kann man annehmen, dass dasselbe im Mittel aus 20 Volumen Stickstoff, 20 Vol. Kohlensäuregas (das aller Wahrscheinlichkeit nach aus dem Erdboden und nicht aus der Atmosphäre stammt) und 10 Vol. Sauerstoff besteht. Bei einem geringeren Gehalte ändert sich das Verhältniss fast gleichmässig; in der Mehrzahl der Fälle herrscht jedoch die Kohlensäure vor. Das Wasser vieler tiefer und schnell fliessender Ströme enthält weniger Kohlensäure, was darauf hinweist, dass das Wasser dieser Ströme noch keine Zeit gehabt hat genügend Kohlensäure zu absorbiren. So z. B. fand Deville im Wasser des Rhein's bei Strassburg im Liter 8 Kub.-Centim. Kohlensäure, 16 Kub.-Centim. Stickstoff und 7 Kub.-Centim. Sauerstoff. Nach den Untersuchungen von Kapustin und seiner Schüler ist es zur Beurtheilung eines Trinkwassers sehr wichtig die Zusammensetzung der darin gelösten Gase zu kennen.

Wasser u. s. w. Durch einen Gehalt von ungefähr $3^1/_2$ Prozent an

---

3) **Quellwasser** entsteht aus dem durch den Boden' gesickerten Regenwasser. Ein Theil des herabfallenden Wassers verdunstet natürlich unmittelbar auf der Erdoberfläche und den darauf befindlichen Pflanzen. Durch Untersuchungen ist es festgestellt worden, dass von 100 Thl. auf die Erde herabfallenden Wassers nur 36 pCt. ins Meer fliessen, während die übrigen 64 pCt. unmittelbar verdunsten oder tief ins Erdreich dringen. Dieses letztere Wasser ist es, das durch Anlage von gewöhnlichen und artesischen Brunnen zugänglich gemacht wird und das, indem es unter der Erdoberfläche über wasserdichte Schichten dahinfliesst, an verschiedenen Stellen in Form von Quellen wieder zum Vorschein kommt. Die Temperatur der Quellen wird bedingt durch die Tiefe, aus welcher das Wasser derselben hervorkommt. Warme Mineralquellen (Thermen) von 30° und mehr Graden sind nicht selten Eine Quelle im Kaukasus z. B. besitzt eine Temperatur von 90°. Diese hohe Temperatur wird wol dadurch bedingt, dass die Erdschichten, aus denen die Quelle kommt, infolge vulkanischer Einflüsse stark erwärmt sind. Wenn ein Quellwasser Substanzen enthält, die ihm einen besonderen Geschmack verleihen und die in ganz unbedeutender Menge oder auch gar nicht im gewohnlichen Flusswasser enthalten sind, so wird dasselbe als **Mineralwasser** bezeichnet. Nach ihren Bestandtheilen unterscheidet man unter den Mineralwassern, von denen viele zu Heilzwecken benutzt werden: salinische Wasser, die sich durch einen grossen Gehalt an Kochsalz auszeichnen, alkalische Wasser, die als überwiegenden Bestandtheil kohlensaures Natrium enthalten, Bitterwasser mit einem Gehalt an Bittersalz, Eisenwasser, die kohlensaures Eisenoxydul enthalten, Säuerlinge, die reich an Kohlensäure sind, und Schwefelwasser, die sich durch ihren Schwefelwasserstoff-Gehalt auszeichnen. Letztere erkennt man an ihrem Geruch nach faulen Eiern und an ihrer Eigenschaft mit Bleisalzen einen schwarzen Niederschlag zu bilden; silberne Gegenstände werden durch dieselben schwarz. Die viel Kohlensäure enthaltenden Säuerlinge perlen an der Luft, haben einen scharfen Geschmack und färben Lakmuspapier schwach roth. Salinische Wasser hinterlassen beim Eindampfen einen bedeutenden Rückstand an in Wasser loslichen festen Stoffen und besitzen einen salzigen Geschmack. Eisen- (oder Stahl-) Wasser zeigen einen Geschmack nach Tinte und werden durch einen Galläpfelaufguss schwarz gefärbt; beim Stehen an der Luft scheiden sie einen braunen Niederschlag aus. Die meisten Mineralwasser zeigen einen gemischten Charakter. Die hier folgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung einiger durch ihre heilkräftige Wirkungen bekannten Mineralquellen. Die Mengen der Bestandtheile sind in Millionsteln Gewichtstheilen, d. h. in Grammen auf einen Kubikmeter oder in Milligrammen auf einen Liter angegeben.

	Kalksalze.	Chlornatrium.	Schwefelsaures Natrium.	Kohlensaures Natrium.	Kohlensaures Eisenoxydul.	Jod- und Bromkalium.	Andere Kaliumsalze.	Magnesiumsalze.	Kieselerde.	Kohlensäuregas.	Schwefelwasserstoff.	Gesammtmenge der festen Bestandtheile.
I.	1928	—	152	—	—	—	24	448	152	1300	80	2609
II.	816	386	1239	26	9	—	43	257	46	1485	—	2812
III.	1085	1430	1105	—	—	4	90	187	65	1326	11	3950
IV.	343	3783	16	3131	—	—	14	251	112	2883	—	7950
V.	3406	15049	—	—	17	2	—	1587	229	—	76	20290
VI.	352	3145	—	95	1	35	50	260	11	20	—	3970
VII.	308	1036	2583	1261	4	—	–	178	75	—	--	5451
VIII.	1726	9480	—	—	26	40	120	208	40	—	—	11790
IX.	551	2040	1150	999	30	—	1	209	50	2740	—	4070
X.	285	558	279	3813	7	—	—	45	45	2268	—	5031
XI.	340	910 schwefelsaur. Eisenoxydul u. Aluminium					1020 / 1660	940	190	2550 / 330	Schwefel- u. Salzsäure.	

Salzen wird das Meerwasser schwerer als gewöhnliches Wasser [4]) und erhält einen salzigen Geschmack. Das Süsswasser enthält ähnliche Salze, aber in viel geringerer Menge. Der Salzgehalt eines Wassers lässt sich durch Eindampfen desselben leicht nachweisen, denn es entweichen hierbei nur Wasserdämpfe, während die Salze zurückbleiben; daher setzt sich in Dampfkesseln und überhaupt in Gefässen, in denen Wasser verdampft wird, an den Wandungen mit der Zeit eine feste Kruste, der sogenannte Kesselstein ab, der aus den im Wasser in Lösung gewesenen Salzen besteht. In das fliessende Wasser gelangen diese Salze durch das Regenwasser, welches durch das Erdreich sickert und hierbei verschiedene erdige Bestandtheile auflöst; so z. B. wird Wasser, das durch Salzschichten oder Kalkboden fliesst, salz- oder kalkhaltig. Regen- und Schneewasser ist viel reiner, als Fluss- und Quellwasser, denn Regen und Schnee sind nichts anderes als verdichteter Wasserdampf und Salze

---

I. Schwefelwasser von Sergijewsk im Gouvernement Samara, Kreis Bugurus-lan. nach der Analyse von Klaus; die Temperatur der Quelle ist 8° C. II. Quelle № 10 von Sheleznowodsk in der Nähe von Pjatigorsk im Kaukasus (Temp. 22°,5) Analyse von Fritsche. III. Alkalische Schwefelquelle (Alexanderquelle) in Pjatigorsk (Temp. 46,5°) Mittel aus den Analysen von Hermann, Zinin und Fritsche. IV. Alkalische Quelle von Buguntuki № 17, in Essentuki im Kaukasus (Temp. 21,6°), Analyse von Fritsche. V. Salinisches Wasser von Staraja-Russa im Gouvernement Nowgorod, Analyse von Neljubin. VI. Wasser des artesischen Brunnens in Petersburg in der Expedition zur Herstellung von Staatspapieren, Analyse von Struve. VII. Karlsbader Sprudel in Böhmen (Temp 83,7°), Analyse von Berzelius. VIII. Kreuznacher Elisenquelle in der preussischen Rheinprovinz (Temp. 8,8°), Analyse von Bauer. IX. Selterswasser in Nassau, Analyse von Henry. X. Wasser von Vichy in Frankreich, Analyse von Berthier und Puvy. XI. Quelle von Paramo de Ruiz in Neu-Granada, die sich durch ihren Gehalt an freien Säuren auszeichnet, Analyse von Levy.

4) Im Vergleich zu gewöhnlichem Süsswasser enthält das **Meerwasser** eine grössere Menge von nichtflüchtigen, salzigen Bestandtheilen. Es erklärt sich dies dadurch, dass das ins Meer strömende Wasser seine Salze darin zurücklässt, während von der Oberfläche aus viel Wasser verdunstet und als Dampf, in den keine Salze übergehen, entweicht Selbst das spezifische Gewicht des Meerwassers ist grösser, als das von reinem Wasser; dasselbe beträgt gewöhnlich 1,02. Uebrigens ist je nach dem Meere und der Tiefe, das spezifische Gewicht des Meerwassers ebensolchen Veränderungen unterworfen, wie der Salzgehalt desselben. Es genügt darauf hinzuweisen, dass in einem Kubikmeter Wasser an festen Bestandtheilen in Grammen die folgenden Mengen enthalten sind: in den Lagunen von Venedig 19.122, im Hafen von Livorno 24.312, im Mittelländischen Meere bei Cette 37.655, im Atlantischen Ozean 32.585 bis 35695, und im Stillen Ozean von 35.233 bis 34.708. In Binnenmeeren, die mit dem Ozean in keiner oder nur in sehr entfernter Verbindung stehen, ist der Unterschied im Salzgehalt öfters noch grösser. So z. B. beträgt derselbe im Kaspischen Meere 6.300 g und im Schwarzen, ebenso wie im Baltischen Meere 17.700 g Das Wasser der Ozeane und Meere enthält am meisten Kochsalz und zwar in einem Kubikmeter 25.000 bis 31.000 g, dann folgt das Chlormagnesium 2600 bis 6000 g, schwefelsaures Magnesium 1200 bis 7000 g, schwefelsaures Calcium 1500 bis 6000 g und Chlorkalium 10 bis 700 g. Bemerkenswerth ist der geringe Gehalt an organischen Stoffen und phosphorsauren Salzen im Meerwasser.

können nicht in Dampf übergehen. Uebrigens reisst niederfallender Regen und Schnee den in der Luft schwebenden Staub mit und löst auch Luft auf, die in jedem Wasser enthalten ist. Die im Wasser aufgelösten Luftgase scheiden sich beim Erwärmen desselben in Form von Bläschen aus; in ausgekochtem Wasser ist keine Luft mehr enthalten

Als reines Wasser bezeichnet man im gewöhnlichen Leben solches, das nicht nur keine Trübung zeigt, d. h. keine suspendirte, mit blossem Auge sichtbare, ungelöste Theile enthält, sondern auch einen reinen und frischen Geschmack besitzt. Letzterer wird bedingt: 1tens durch das Fehlen von besonderen sich zersetzenden organischen Stoffen, 2tens durch einen Gehalt an gelöstem Luftgas [5]) und 3tens durch einen Gehalt an mineralischen Substanzen, im Verhältniss von etwa 300 Grammen auf eine Tonne oder einen Kubikmeter (oder, was dasselbe ist, von 300 Milligrammen auf ein Kilogramm oder einen Liter) und an organischen Stoffen im Verhältniss von nicht mehr als 100 Grm. auf eine Tonne Wasser. Ein solches Wasser ist wol zum Trinken und zum gewöhnlichen Gebrauche geeignet, aber nicht rein im chemischen Sinne [6]). *Chemisch reines Wasser* ist

---

5) Der Geschmack des Wassers hängt hauptsächlich von den darin gelösten Gasen ab. Beim Kochen entweichen diese Gase und es ist bekannt, das gekochtes Wasser. so lange es noch keine Gase aus der Luft absorbirt hat, einen eigenartigen, ganz anderen Geschmack besitzt, als Wasser das viel Gase in Lösung enthält. Ein Wasser, das keine Gase, namentlich keinen Sauerstoff und keine Kohlensäure, in Lösung enthält, ist gesundheitsschädlich. Der in Paris gebohrte artesische Brunnen von Grenelle gab anfangs ein Wasser, das beim Genusse sowol auf Menschen, als auch Thiere schädlich einwirkte. Die Ursache war, wie sich herausstellte, der zu geringe Gehalt an Sauerstoff und überhaupt an Gasen; denn, als man dieses Wasser, damit es Luft absorbire, in Kaskaden herabfallen liess, erwies es sich als vollkommen taugliches Trinkwasser Bei weiten Seereisen nimmt man auf Schiffen nur einen geringen Vorrath an Süsswasser mit, weil es bei längerem Aufbewahren durch die Zersetzung der darin enthaltenen organischen Stoffe verdirbt und faulig wird. Süsswasser lässt sich aus dem Meerwasser durch direkte Destillation desselben gewinnen. Man erhält hierbei Wasser, das wol nicht mehr die Salze des Meerwassers enthält, aber doch den faden Geschmack von gekochtem Wasser besitzt und das man daher, vor dem Gebrauch als Trinkwasser, noch in dünnen Strahlen durch die Luft fliessen lässt, damit es sich mit den Gasen derselben sättigen kann; ausserdem werden dem überdestillirten Wasser noch einige Salze, die in dem gewöhnlichen Süsswasser enthalten sind, zugesetzt.

6) **Hartes Wasser** nennt man Wasser, das viele mineralische Bestandtheile und namentlich Kalksalze enthält. Dasselbe schäumt nicht mit Seife, setzt beim Kochen in Kochgefässen viel Kesselstein ab und kann nicht zum Weichkochen von Gemüse benutzt werden. Zu hartes Wasser ist als Trinkwasser direkt schädlich, wie statistisch in mehreren grösseren Städten nachgewiesen worden ist, in welchen bald eine Abnahme der Sterblichkeit eintrat, als an Stelle von hartem Wasser weiches zum Trinken benutzt wurde. **Fauliges Wasser** enthält immer eine bedeutende Menge von sich zersetzenden organischen Stoffen; in der Natur sind dieselben hauptsächlich vegetabilischen, in bevölkerten Gegenden, namentlich inmitten von Städten, animalischen



nicht nur in wissenschaftlicher Hinsicht, als ein selbstständiger Körper von sich immer gleichbleibenden, bestimmten Eigenschaften, von Interesse, sondern es wird auch häufig in der Praxis benutzt, z. B. in der Photographie und Medizin zum Lösen von Substanzen, welche durch die im natürlichen Wasser enhaltenen Beimengungen leicht verändert werden könnten. *Reines, destillirtes Wasser* gewinnt man in den Apotheken und Laboratorien in der Weise, dass man Wasser in geschlossenen Metallkesseln zum Kochen bringt und den entstehenden Dampf durch einen Kühler streichen lässt, d. h. durch eine mit kaltem Wasser umgebene Röhre, in der sich die Wasserdämpfe durch Akühlung wieder zu Wasser verdichten. Die im Wasser gelöst gewesenen Stoffe bleiben hierbei im Kessel zurück. Die zum Kondensiren bestimmten Kühlröhren werden am besten aus Zinn gemacht oder wenigstens verzinnt, da Wasser und darin enthaltene Beimengungen auf Zinn nicht einwirken.[7]) Bei längerem Stehen an der Luft absorbirt auch das destillirte Wasser allmählich Luft, nimmt darin enthaltenen Staub auf und verliert seine Reinheit. Uebrigens sind die auf diese Weise in das destillirte Wasser gelangenden Beimengungen so unbedeutend, dass dasselbe sich kaum verändert und zu vielen Zwecken tauglich bleibt. Beim Destilliren indessen gehen mit dem Wasser, ausser der sich in ihm lösenden Luft, auch einige flüchtige Beimengungen

---

Ursprungs. Solches Wasser hat den unangenehmen Geruch und Geschmack des stehenden Wassers von Sümpfen und Brunnen, die sich in unmittelbarer Nähe von Wohnhäusern befinden. Besonders gefährlich wird schlechtes Wasser beim Auftreten von epidemischen Krankheiten. Theilweise gereinigt wird das Wasser beim Filtriren durch Kohle, die stinkende und organische Substanzen, ebenso wie auch einige mineralische Bestandtheile zurückhält. Trübes Wasser kann bis zu einem gewissen Grade durch einen Zusatz von Alaun geklärt werden, indem letzterer bei längerem Stehen die Bildung von Niederschlägen hervorruft, welche die die Trübung bedingenden Stoffe mitreissen. Eines der Mittel zum Reinigen von fauligem Wasser bildet das mineralische Chamäleon (übermangansaures Kalium oder Natrium). Selbst eine sehr verdünnte Lösung dieses Salzes zeigt eine tief karminrothe Färbung und besitzt die Fähigkeit organische Stoffe zu zerstören, indem es dieselben oxydirt. Von der Chamäleon-Lösung muss zu fauligem Wasser so viel zugesetzt werden, bis eine nicht mehr verschwindende rosa Färbung erscheint. Besonders nützlich ist ein geringer Zusatz dieses Salzes zum Wasser während Epidemien.

Schon durch den Gehalt von einem Gramm, einerlei ob organischer oder mineralischer Substanzen in einem Liter oder 1000 Kub.-Centim. wird Wasser nicht nur untauglich, sondern sogar schädlich für Thiere (nicht für Pflanzen). Enthält ein Wasser 1 pCt. Metallchloride, so ist es deutlich salzig und verursacht Durst, anstatt ihn zu löschen. Besonders unangenehm ist ein Gehalt an Magnesiumsalzen, die den widerlich bitteren Geschmack besitzen, der auch dem Meerwasser eigen ist. Einen grossen Gehalt an salpetersauren Salzen findet man nur in höchst unreinem und meist schädlichem Wasser; dieselben weisen auf die Anwesenheit von sich zersetzenden, animalischen Stoffen hin.

7) In kleinem Maassstabe werden in Laboratorien zur Gewinnung von destillirtem Wasser oder überhaupt zu Destillationen Glasretorten und Kolben benutzt. Letztere

(namentlich organische) in die Vorlage über, während gleichzeitig die Wandungen der Destillations-Apparate theilweise angegriffen werden. Hierdurch wird das Wasser wieder etwas verunreinigt und hinterlässt dann beim Verdampfen einen Rückstand[8]). Für einige physikalische und chemische Untersuchungen ist jedoch vollkommen reines Wasser nöthig. Um letzteres zu erhalten wird zu destillirtem Wasser eine Lösung von mineralischem Chamäleon (übermangansaur. Kalium) so lange

werden auf einem Kohlenfeuer wie Fig. 11 zeigt oder mittelst Lampen (Einl. Anm. 20) erwärmt. Fig. 12 zeigt die wichtigsten Theile eines gläsernen Destillations-Apparates,

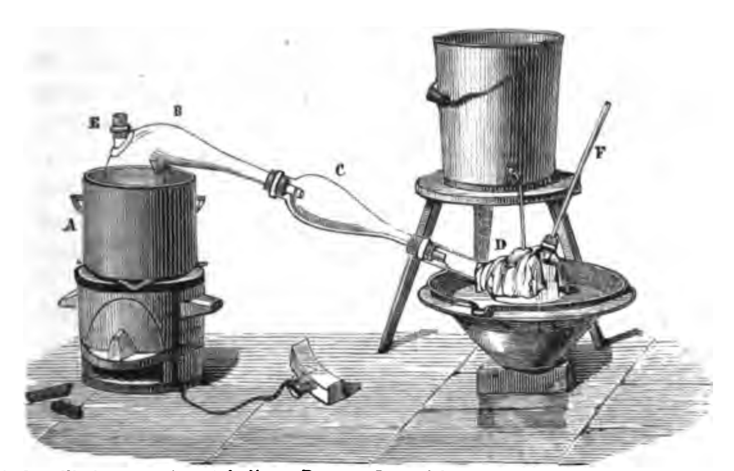


Fig. 11. Destillation aus einer tubulirten Retorte *B*, welche in einem mit Sand, Oel oder einer anderen Flüssigkeit gefüllten Kessel (Bad) *A*, erwärmt wird. Der Retortenhals ist mittelst der Allonge *C* mit der Vorlage *D* verbunden, in deren Tubulus sich das Rohr *F* befindet, aus dem Gas und Luft entweichen können.

wie er gewöhnlich in den Laboratorien benutzt wird. Die aus dem Kolben entweichenden Dämpfe gelangen in das dünne Glassrohr, das von dem breiteren, äusseren Rohre umgeben ist und durch kaltes Wasser abgekühlt wird. Die Wasserdämpfe werden auf diese Weise kondensirt und fliessen in die Vorlage.

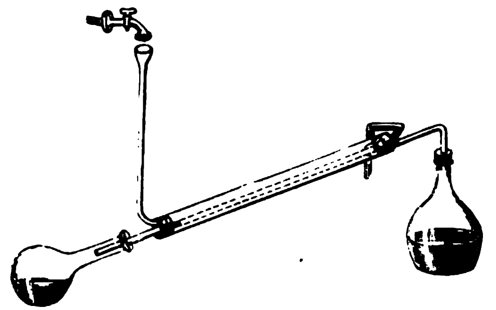


Fig. 12. Destillation aus einem Glaskolben, in dessen Hals mittelst eines Korkes eine Glasröhre eingesetzt ist, welche durch den Kühler in einen als Vorlage dienenden Kolben geht.

8) Auf diese Frage bezieht sich eine der ersten Denkschriften Lavoisier's (vom Jahre 1770). Um festzustellen, ob Wasser sich in Erde verwandeln könne, wie behauptet wurde, suchte Lavoisier die Bildung des bei der Destillation von vollkommen reinem Wasser zurückbleibenden erdigen Rückstandes zu erklären und konstatirte hierbei durch direktes Wägen, dass dieser Rückstand sich nicht aus dem Wasser, sondern nur infolge der Einwirkung des Wassers auf die Wandungen des gläsernen Destillationsgefässes bildet.

zugesetzt, bis das Wasser eine schwach rosa Färbung annimmt. Hierdurch werden die in dem Wasser enthaltenen organischen Stoffe zerstört, indem sie in Gase und nicht flüchtige Substanzen übergehen. Ein Ueberschuss vom Chamäleon bleibt bei der darauf folgenden Destillation im Apparate zurück, ist aber nicht von Belang. Zum zweiten Mal muss aus einer Platinretorte in eine Platinvorlage destillirt werden. Das Platin ist ein Metall, das weder von Luft noch Wasser angegriffen wird Das in der Platinvorlage aufgesammelte Wasser enthält noch Luft, die durch längeres Kochen ausgetrieben wird, worauf dann das Wasser unter der Glocke einer Luftpumpe abgekühlt wird. Vollkommen reines Wasser hinterlässt beim Eindampfen keinen Rückstand, verändert sich nicht im geringsten, wie lange es auch aufbewahrt werden mag und, wenn die Luft keinen Zutritt hat, so entwickelt sich darin auch kein Schimmel (wie in einem nur einmal destillirten Wasser). In reinem Wasser erscheinen beim Erwärmen keine Bläschen und schon der erste Tropfen einer Chamäleon-Lösung ruft eine rosa Färbung hervor. Dieses sind die wenigen Kennzeichen eines vollkommen reinen Wassers.

Auf die eben beschriebene Weise gereinigtes Wasser besitzt konstante *physikalische* und chemische *Eigenschaften*. Ein Kubikcentimeter eines solchen Wassers wiegt bei 4° C genau ein Gramm, d. h. das spezifische Gewicht von reinem Wasser bei 4° C ist gleich 1 [9]). Im festen Zustande bildet Wasser Krys-

---

9) Nimmt man, wie allgemein üblich, das spezifische Gewicht des Wassers, bei dessen grösster Dichte, d. h. bei 4°, als Einheit an, so hat man für andere Temperaturen die folgenden spezifischen Gewichte des Wassers:

bei — 5°	0,99929		bei 30°	0,99577
» 0°	0,99987		» 40	0,99236
» + 10°	0,99974		» 50	0,98817
» 15°	0,99916		» 80°	0,97192
» 20°	0,99826		» 100°	0,95854

In der Wissenschaft ist allgemein das **metrische** oder **decimale System** für Maasse



Fig. 13. Ein Decimeter oder 100 Millimeter oder 10 Centimeter in natürlicher Grösse.

und Gewichte angenommen. Als Einheit dient das **Meter** (= 0,4687 russische Faden), das in Decimeter (= 0,1 Meter), Centimeter (= 0,01 Meter), Millimeter (= 0,001 M.) und Mikromillimeter (= einem Millionstel Meter) getheilt wird (Fig. 13), Ein Kubikdecimeter wird **Liter** genannt und als Hohlmaass benutzt. Das Gewicht eines Liters Wasser bei 4° im luftleeren Raume ist ein Kilogramm. Der tausendste Theil eines Kilogramms oder das Gewicht eines Kubikcentimeters Wasser bei 4° ist das **Gramm**, das in Decigramme, Centigramme und Milligramme (letztere = 0,001 Gramm) getheilt wird. Von dem Längenmaasse ergiebt sich folglich

talle des hexagonalen Systems [10]), was man an den Schneetheilchen sehen kann, die gewöhnlich regelmässige, sternförmig verwachsene Krystallchen bilden; auch an halbgeschmolzenem, gelockertem Eise, das im Frühjahr auf Flüssen schwimmt, ist die hexagonale Krystallform (Säulen und Prismen) zu erkennen.

---

ein directer Uebergang zu dem Körpermaasse und dem Gewichte. Das russische Pfund entspricht 409¹/₂ Grammen. Das metrische System bietet als ein Decimalsystem so viele Bequemlichkeiten, dass es in der Wissenschaft und im internationalen Verkehr allgemein angenommen ist. In vorliegendem Buche sind ausschliesslich metrische Maasse angegeben. Als Längeneinheit bedient man sich meistens des Centimeters, als Gewichtseinheit des Grammes, als Zeiteinheit der Sekunde und als Temperatureinheit des Celsius-Grades.



Fig. 14. Eine Druse natürlicher Bergkrystalle in ¹/₄ natürlicher Grösse.



Fig. 15. Ein abgeschlagenes Stück Kalkspath (isländischen Spathes), um dessen Spaltbarkeit zu veranschaulichen.

10) Da feste Körper in selbstständigen, regelmässigen Krystallformen erscheinen, welche nach ihrer Spaltbarkeit zu urtheilen, durch die nach verschiedenen einander unter bestimmten Winkeln durchschneidenden Richtungen, ungleiche

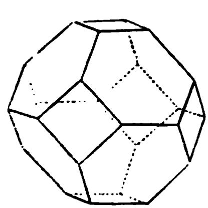


Fig. 16. Kombination eines Oktaëders mit einem Würfel, unter Vorherrschen des ersteren, zum regulären Krystallsystem gehörig. In dieser Form krystallisiren Alaun, Flussspath, Kupferoxydul u. a.

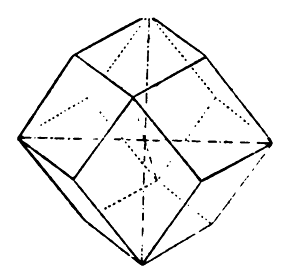


Fig. 17. Granatoëder oder Dodekaëder des regulären Systems. Granaten.

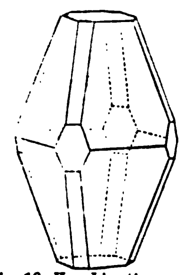


Fig. 18. Kombination von Pyramide, Prisma und horizontalem Pinakoïd des rhombischen Systems. Schwefelsaures Nickel.

Kohärenz (Anziehung, Festigkeit) bedingt werden, so ist die Krystallform eines der wichtigsten Merkmale zur Charakterisirung bestimmter chemischer Verbindungen. (Infolge seiner Spaltbarkeit lässt sich z. B. der Glimmer in Lamellen theilen und der Kalkspath in Stücke spalten, die durch zu einander unter bestimmten Winkeln geneigte Flächen begrenzt sind). Zum wissenschaftlichen Studium der Chemie sind daher wenigstens die elementaren Kenntnisse aus der eine selbstständige

Die Temperaturen, bei welchen dass Wasser aus einem Zustande in den andern übergeht, bilden die festen Punkte des Thermometers. Die Temperatur des schmelzenden Eises wird mit 0° und die der Dämpfe, welche aus siedendem Wasser bei normalem Barometerdruck (von 760 mm. gemessen bei 0° unter dem 45-sten Breitengrade am Meeresniveau) sich entwickeln, mit 100° bezeichnet (nach Celsius). Zur Charakteristik des Wassers als einer chemischen Verbindung wird unter anderem angegeben, dass dasselbe bei 0° schmilzt und bei 100° siedet. Das Gewicht eines Kubikmeters Wasser bei 4° ist 1000 Kilo, bei 0° = 999,8; ein Kubikmeter Eis hat bei 0° das viel geringere Gewicht von 917 Kilo. Das Gewicht desselben Volums Wasserdampfes bei 760 mm. und bei 100° beträgt nur 0,60 Kilo. Die Dichte des Wasserdampfes im Verhältniss zu Luft ist 0,62, im Verhältniss zu Wasserstoff 9.

Zu diesen physikalischen, das Wasser charakterisirenden Eigenschaften wäre noch hinzuzufügen, dass dasselbe bekanntlich eine leichtbewegliche, farblose und durchsichtige Flüssigkeit ist, die weder Geruch, noch Geschmack hat. Die latente Verdampfungswärme des Wassers beträgt 534, die latente Schmelzwärme 79 Wärmeeinheiten [11]). Wasserdämpfe sowol, als auch heisses Wasser

Wissenschaft bildenden Krystallographie unbedingt erforderlich. Die hier beigegebenen Zeichnungen (Fig. 14 bis 21) veranschaulichen die wichtigsten Krystallformen, von denen in diesem Werke öfters die Rede sein wird.

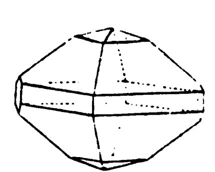


Fig. 19. Rhombisches System; Kombination von Prisma, vertikalem Pinakoïd und zwei Arten Pyramiden. Der horizontale Kantenwinkel der Pyramide beträgt 122° 43'. In dieser Form krystallisirt das wasserfreie schwefelsaure Natrium.

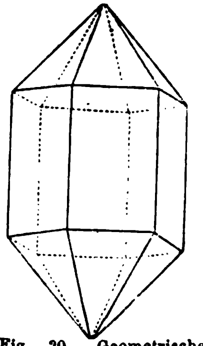


Fig 20. Geometrische Form des Bergkrystalles. Prisma und Pyramide des hexagonalen Systems.

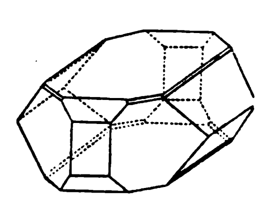


Fig. 21. Krystallinische Form der Weinsäure, zum monoklinen System gehörig. Kombination von horizontalem Pinakoïd und Prisma, vertikalem Prisma und and. Formen.

11) Von allen bekannten Flüssigkeiten besitzt das Wasser die grösste Kohäsion, denn in Haarrohrchen steigt es am höchsten und zwar etwa $2^1/_2$ mal höher, als Alkohol, fast 3 mal höher als Aether, bedeutend höher als Schwefelsäure u. s. w. In einem Kapillarrohr mit einem Durchmesser von 1 Millimeter ist die Steighöhe des Wassers bei 0° = 15,3 mm., von der Oberfläche des Wassers bis zu $^2/_3$ der Meniskus-Hohe gerechnet, und 12,5 mm. bei 100°. Die durch die Temperatur bedingte Veränderung der Kohäsion findet sehr gleichmässig statt, so dass z. B. bei 50° die

werden ihres grossen Wärme-Vorrathes wegen zum Erwärmen be-

Steighöhe 13,9 mm., also dem Mittel der von 0° und 100° gleich kommt. Diese Gleichmässigkeit erfährt selbst in der Nähe des Gefrierpunktes keine Aenderung, worauf hin die Annahme gemacht werden kann, dass auch bei höheren Temperaturen die Kohäsion sich ebenso oder fast ebenso regelmässig verändern wird, wie bei niedrigen Temperaturen; es muss folglich, da auf je 100° die Steighöhe um 2,8 mm. abnimmt, bei 500° das Wasser in einem Kapillarrohr von 1 mm. Durchmesser um 15,2—5. 2,8=1,2 mm. steigen, d. h. bei einer so hohen Temperatur wird zwischen den einzelnen Wassertheilchen fast gar keine Kohäsion vorhanden sein. Nur wenige Lösungen (z. B. von Salmiak, Chlorlithium) zeigen in Kapillarröhren, wenn gleichzeitig ein grosser Ueberschuss von Wasser vorhanden eine grössere Steighöhe, als reines Wasser. Durch die dem Wasser zukommende grosse Kohäsion werden, zweifellos, viele physikalische und auch chemische Eigenschaften desselben bedingt.

Die zur Erwärmung einer Gewichtseinheit Wasser von 0° auf 1°, d. h. um 1° C., erforderliche Wärmemenge nennt man eine Wärmeeinheit oder Calorie und betrachtet die **Wärmekapazität des flüssigen Wassers** bei 0° als Einheit. Die Veränderung der Wärmekapazität des Wassers mit der Temperatur ist ganz unbedeutend, wenn man sie mit den Veränderungen vergleicht, denen die Wärmekapazität anderer Flüssigkeiten mit der Temperatur unterworfen ist. Nach Oettingen ist bei 20° die Wärmekapazität des Wassers = 1,016, bei 50° = 1,039 und bei 100° = 1,073. Das Wasser besitzt von allen bekannten Flüssigkeiten die grösste Wärmekapazität; die Wärmekapazität des Alkohols z. B. ist bei 0° = 0,5475, d. h. dieselbe Wärmemenge, die 55 Theile Wasser auf 1° erwärmen kann, erwärmt 100 Gewichtstheile Alkohol um 1°. Die Wärmekapazität des Terpentinöls beträgt bei 0° = 0,4106, des Aethers 0,529, der Essigsäure 0,5274, des Quecksilbers 0,033. Am vollständigsten wird also die Wärme vom Wasser aufgenommen. Diese Eigenschaft des Wassers ist sowol in der Natur, wie auch in der Praxis von sehr grosser Bedeutung. Das Wasser verhindert nämlich ein zu schnelles Erkalten oder Erwärmen und mildert auf diese Weise sowol Kälte, als auch Hitze. Eis- und Wasserdämpfe besitzen eine viel geringere Wärmekapazität, als flüssiges Wasser, für Eis ist dieselbe = 0,504, für Wasserdämpfe = 0,48. Beim Vergrössern des Druckes um 1 Atmosphäre ist die Kontraktion des Wassers 0,000047; die des Quecksilbers 0,00000352 und des Aethers 0,00012 bei 0°, die des Alkohols bei 13° = 0,000095. Durch Zusetzen von verschiedenen Substanzen wird gewöhnlich die Komprimirbarkeit des Wassers zugleich mit der Kohäsion verringert. Die Komprimirbarkeit anderer Flüssigkeit nimmt beim Erwärmen zu, während beim Wasser dieselbe bis zu 53° abnimmt, um dann gleichfalls zuzunehmen.

Bei der **Ausdehnung des Wassers** durch Erwärmen werden gleichfalls verschiedene Eigenheiten beobachtet, welche anderen Flüssigkeiten nicht zukommen. Bei niedrigen Temperaturen ist der Ausdehnungskoeffizient des Wassers im Vergleich zu denen anderer Flüssigkeiten sehr gering; bei 4° sinkt er fast bis auf 0 herab, während er bei 100° gleich 0,0008 ist; unter 4° ist er negativ, d. h. dass beim Abkühlen das Wasser sich nicht zusammenzieht, sondern ausdehnt. Beim Uebergange in den festen Zustand findet noch eine weitere Abnahme des spezifischen Gewichts des Wassers statt; bei 0° wiegt ein Kubikcentimeter Wasser 0,99988 g, Eis von derselben Temperatur nur 0,9175 g. Bereits entstandenes Eis zieht sich übrigens beim weiteren Abkühlen wie die meisten anderen Körper zusammen. Aus 92 Volumen Wasser entstehen 100 Volume Eis. Durch diese beim Gefrieren des Wassers vor sich gehende bedeutende Ausdehnung lassen sich viele der in der Natur vorkommenden Erscheinungen erklären. Mit der Zunahme des Druckes sinkt der Gefrierpunkt des Wassers (um 0,007° auf je eine Atmosphäre), weil letzteres sich hierbei ausdehnt (Thomson), während bei Körpern, die sich beim Erstarren zusammenziehen, eine Erhöhung des Schmelzpunktes eintritt; Paraffin z. B. schmilzt unter 1 Atmosphärendruck bei 46° und unter einem Druck von 100 Atmosphären bei 49°.

nutzt[12]). Die Wärmekapazität des Wassers ist grösser, als die aller anderen Flüssigkeiten.

Beim Uebergange des Wassers in Dampf wird die Kohäsion der einzelnen Molekeln desselben aufgehoben, und die Molekeln entfernen sich so weit von einander, dass die zwischen denselben bestehende Anziehung nicht mehr zur Wirkung kommt. Da die Kohäsion der einzelnen Wassermolekeln bei verschiedenen Temperaturen nicht gleich ist, so muss schon aus diesem Grunde die zur Ueberwindung der Kohäsion erforderliche Wärmemenge oder die **latente Verdampfungswärme** bei verschiedenen Temperaturen verschieden sein. Die zur Ueberführung eines Gewichtstheiles Wasser in Dampf bei verschiedenen Temperaturen erforderliche Wärmemenge ist von Regnault mit grosser Genauigkeit bestimmt worden. Nach dessen Messungen verbraucht 1 Gewichtstheil Wasser von 0° beim Uebergange in Dampf von der Temperatur $t°$ — 606,5 + 0,305 t Wärmeinheiten, d. h. bei 0° werden zur Verdampfung 606,5 Wärmeeinheiten verbraucht; bei 50° — 621,7, bei 100° — 637,0, bei 150° — 652,2 und bei 200° — 667,5 Calorien. In diesen Wärmemengen ist aber auch die zum Erwärmen des Wassers von 0° auf $t°$ erforderliche Wärme enthalten, also ausser der latenten Verdampfungswärme noch die Wärme, durch die das flüssige Wasser bis zur Temperatur $t°$ erwärmt wird. Durch Subtraktion dieser letzteren erhält man für die latente Verdampfungswärme bei 0° — 606,5, bei 50° — 571, bei 100° — 534, bei 150° — 494 und bei 200° ungefähr 453 Calorien. Bei verschiedenen Temperaturen ist also zum Ueberführen von Wasser in Dampf von derselben Temperatur eine sehr verschiedene Wärmemenge erforderlich. Es wird dies hauptsächlich durch die bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Kohäsion des Wassers bedingt; bei niederen Temperaturen ist die Kohäsion grösser, als bei höheren, bei ersteren ist daher zur Aufhebung der Kohäsion eine grössere Wärmemenge nöthig. Vergleicht man diese Wärmemengen unter einander, so findet man, dass sie sich ziemlich gleichmässig verringern: von 0° bis 100° beträgt nämlich die Verringerung 72 und von 100° bis 200° 81 Wärmeeinheiten. Hierauf fussend kann man daher annehmen, dass auch bei höheren Temperaturen annähernd dieselbe Veränderung stattfinden muss; folglich wird bei einer Temperatur von 400°—600° gar keine Wärme zur Ueberführung von Wasser in Dampf von derselben Temperatur erforderlich sein. Bei dieser Temperatur wird also unter jedem Drucke Verdampfung eintreten (vergl. das 2-te Kapitel über die absolute Siedetemperatur des Wassers; 370° nach Dewar, der kritische Druck = 196 Atmosphären). Es muss hier bemerkt werden, dass das Wasser, infolge der ihm zukommenden bedeutenden Kohäsion, zur Verdampfung viel mehr Wärme verbraucht, als andere Flüssigkeiten. Alkohol z. B. verbraucht zur Verdampfung 208, Aether 90, Terpentinöl 70 Wärmeeinheiten u. s. w.

Beim Ueberführen von Wasser in Dampf geht übrigens nicht die ganze verbrauchte Wärmemenge zur Ueberwindung der Kohäsion auf, d. h. sie wird nicht allein zur Verrichtung innerer Arbeit in der Flüssigkeit, sondern auch theilweise zur mechanischen Bewegung der Wassermolekeln verbraucht, da Wasserdampf von 100° einen 1650-mal grösseren Raum einnimmt, als dieselbe Wassermenge (unter gewöhnlichem Drucke). Ein Theil der Wärme oder Arbeit wird folglich zum Fortbewegen der einzelnen Wassermolekeln und zum Ueberwinden des Druckes, d. h. zu äusserer Arbeit verwandt. Diese Wärme kann utilisirt werden, was auch in ausgedehntem Maasse in den Dampfmaschinen geschieht. Um die Grösse dieser Arbeit festzustellen, wollen wir alle zur Berechnung erforderlichen Daten einzeln durchnehmen und mit einander vergleichen.

Das Maximum des Druckes oder der Spannung des Wasserdampfes bei verschiedenen Temperaturen ist von vielen Forschern mit der grössten Genauigkeit festgestellt worden. Hier wie auch im Vorhergehenden verdienen die Beobachtungen Regnault's, als die umfassendsten und genauesten besondere Beachtung. Die beigege-

Die chemischen Reaktionen, in die das Wasser eingeht und

---

bene Tabelle zeigt die Tension des Wasserdampfes bei verschiedenen Temperaturen in Millimetern Quecksilbersäule von 0°.

Temperatur.	Tension.	Temperatur.	Tension.
— 20°	0,9	70°	233,3
— 10°	2,1	90°	525,4
0°	4,6	100°	760,0
+ 10°	9,1	105°	906,4
15°	12,7	110°	1075,4
20°	17,4	115°	1269,4
25°	23,5	120°	1491,3
30°	31,5	150°	3581
50	92,0	200°	11689

Aus dieser Tabelle ist zugleich die Siedetemperatur des Wassers unter verschiedenem Drucke zu ersehen. Auf der Höhe des Montblanc z. B., wo der mittlere Druck ungefähr 424 mm. beträgt, siedet das Wasser bei 84,4°. Im luftverdünnten Raume siedet das Wasser sogar bei gewöhnlicher Temperatur, wobei jedoch die verdampfenden Wassertheilchen so viel Wärme aufnehmen, dass der übrige Theil des Wassers sich bedeutend abkühlt und sogar gefrieren kann, wenn der Druck nicht über 4,6 mm. beträgt und der sich bildende Wasserdampf schnell absorbirt wird. Zur Absorption kann Schwefelsäure benutzt werden. Es lässt sich auf diese Weise mit Hülfe einer Luftpumpe künstliches Eis darstellen. Dieselbe Tabelle der Wasserdampf-Tensionen zeigt auch die Temperaturen des in einem geschlossenen Dampfkessel befindlichen Wassers an, wenn nur der Druck der darin entstehenden Dämpfe bekannt ist. Beträgt z. B. der Druck 5 Atmosphären (d. h. ist derselbe fünfmal grösser, als der gewöhnliche Atmosphärendruck, also $5 \times 760 = 3800$ mm.), so wird die Temperatur des Wassers gleich 152° sein. Aus derselben Tabelle ist endlich auch der Druck zu ersehen, den der aus einem Dampfkessel kommende Dampf auf eine gegebene Fläche ausüben muss. Dampf von 152° wird z. B. auf einen Kolben mit einem Querschnitt von 100 Quadratcentimetern einen Druck von 517 Kilo ausüben, weil der Atmosphärendruck auf einen Quadratcentimeter 1,033 Kilo beträgt und Dampf von 152° einen Druck von 5 Atmosphären ausübt. Da auf einen Quadratcentimeter eine Quecksilbersäule von 1 mm. mit einem Gewicht von 1,35959 Grammen drückt, so entspricht der Druck des Dampfes bei 0° — 6,25 Grammen auf den Quadratcentimeter. Auf dieselbe Weise berechnet sich der Druck für jede andere Temperatur; bei 100° z. B. wird derselbe 1033,28 Gramm betragen. Nimmt man einen Cylinder, mit einem Querschnitte von 1 Quadratcentimeter, füllt ihn mit Wasser und setzt einen Kolben darauf, dessen Gewicht 1033 g ist, so werden sich beim Erwärmen des Wassers im luftleeren Raume bis zu 100° keine Dämpfe bilden, weil bei dieser Temperatur der Dampf nicht im Stande sein wird, den Druck des Kolbens zu überwinden; wenn aber jeder Gewichtseinheit des Wassers bei 100° noch 534 Wärmeeinheiten mitgetheilt werden, so wird sich alles Wasser in Dampf von derselben Temperatur verwandeln. Dasselbe wird auch bei jeder anderen Temperatur der Fall sein. Es fragt sich nur, wie hoch unter diesen Bedingungen unser Kolben gehoben werden wird, oder mit anderen Worten, welches Volum der Wasserdampf unter einem bestimmten Drucke einnehmen wird? Zur Beantwortung dieser Frage muss das Gewicht eines Kubikcentimeters Wasser bei verschiedenen Temperaturen bekannt sein. Durch in dieser Richtung angestellte Beobachtungen ist festgestellt worden, dass die Dichte des den Raum nicht sättigenden Wasserdampfes sich unter den verschiedensten Drucken nur höchst unbedeutend verändert; diese Dichte ist nämlich 9 mal so gross, als die des Wasserstoffs unter denselben Bedingungen. Den Raum sättigender Wasserdampf hat bei verschiedenen Temperaturen eine verschiedene Dichte, doch ist der Unterschied nicht gross; im Mittel ist die Dichte im Verhältniss zu Luft gleich 0,64.

bei welchen es sich bildet, sind so zahlreich und so eng mit den

---

Berechnen wir nun, unter Zugrundelegung dieser Dichte, das Volum, welches der aus dem Wasser entstehende Dampf bei 100° einnehmen wird. Das Gewicht eines Kubikcentimeters Luft bei 0° und 760 mm. ist 0,001293 Gramm; bei 100° und demselben Drucke ist dasselbe $\frac{0,001293}{1,368}$, also 0,000946 g; folglich wird ein Kubikcentimeter Wasserdampf von der Dichte 0,64 bei 100° — 0,000605 Gramm wiegen und ein Gramm Wasser einen Raum von ungefähr 1653 Kubikcentimetern einnehmen. Es wird daher in einem Cylinder von einem Quadratcentimeter Querschnitt eine Wassersäule von einem Centimeter Höhe, nachdem das Wasser in Dampf übergegangen, den Kolben 1653 Centimeter hoch heben. Da das Gewicht dieses Kolbens, wie oben angegeben wurde, 1033 Gramme beträgt, so wird folglich die äussere Arbeit des Dampfes d. h. die Arbeit, die das Wasser leistet, indem es sich in Dampf von 100° verwandelt, in der Hebung eines Kolbens von 1033 Gramm bis zu einer Höhe von 1653 Centimeter bestehen. Durch diese 17 Kilogrammmetern entsprechende Arbeit, wird man also 17 Kilogramm 1 Meter oder ein Kilogramm 17 Meter hoch heben können. Zur Verwandlung von 1 Gramm Wasser in Dampf sind 534 Wärmeeinheiten erforderlich, d. h. die Wärmemenge, die beim Verdampfen von einem Gramm Wasser aufgenommen wird, ist derjenigen gleich, durch welche ein Kilogramm Wasser auf 0,534° erwärmt werden kann. Wie durch genaue Versuche festgestellt worden ist, kann eine jede Wärmeeinheit eine Arbeit von 424 Kilogrammmetern ausführen. Folglich verbraucht ein Gramm verdampfenden Wassers eine Arbeit von 424 × 0,534 = (fast) 226 Kilogrammmetern. An äusserer Arbeit erhält man aber nur 17 Kilogrammmeter; 209 Kilogrammmeter werden somit zur Ueberwindung der Kohäsion der einzelnen Wassermolekeln unter einander verbraucht. Die innere Arbeit beträgt folglich 92 pCt. der Wärme oder Arbeit, die überhaupt verbraucht wird. Für verschiedene Temperaturen berechnen sich diese Arbeitsquanta folgendermassen:

Temperatur.	Gesammt-Arbeit der Verdampfung in Kilogrammmetern.	Aeussere Arbeit des Dampfes in Kilogrammmetern.	Innere Arbeit des Dampfes.
0°	255	13	242
50°	242	15	227
100°	226	17	209
150°	209	19	190
200°	192	20	172

Wie aus diesen Daten zu ersehen, wird die zur Ueberwindung der Kohäsion beim Verdampfen erforderliche Arbeit mit der Zunahme der Temperatur immer geringer, was ganz analog der sich entsprechend verringernden Kohäsion ist; in der That zeigt es sich, dass die hierbei beobachteten Veränderungen die grösste Aehnlichkeit mit denen haben, die in den Steighöhen des Wassers in Kapillarröhren beim Erwärmen eintreten. Die Menge der äusseren Arbeit oder, wie man zu sagen pflegt, der nützlichen Arbeit, welche das Wasser bei seiner Verdampfung leisten kann, ist also offenbar höchst unbedeutend im Vergleich zu der Wärmemenge, die zur Verwandlung in Dampf erforderlich ist.

Indem ich im Vorliegenden auf einige physikalisch-mechanische Eigenschaften des Wassers hingewiesen habe, hatte ich nicht nur die wichtige Bedeutung derselben für die Theorie und Praxis, sondern auch die rein chemische Seite des Gegenstandes im Auge; wenn, wie soeben auseinander gesetzt, schon bei Veränderung des physikalischen Aggregatzustandes der grösste Theil der Arbeit zur Ueberwindung der Kohäsion verbraucht wird, so muss auch zur Ueberwindung der chemischen Attraktion oder Verwandtschaft eine ungeheure innere Arbeit geleistet werden.

12) Zum Erwärmen grösserer, in verschiedenen Gefässen befindlicher Flüssigkeits-Mengen benutzt man in der Technik Wasserdampf. Ist z. B. viel Wasser zum Auflösen von Salzen zu erwärmen, oder sollen flüchtige Flüssigkeiten aus verschiede-

Reaktionen vieler anderer Körper verknüpft, dass es unmöglich ist gleich anfangs alle diese Reaktionen in Betracht zu ziehen. Viele derselben werden wir später kennen lernen und wollen jetzt nur einiger Verbindungen des Wassers erwähnen. Um uns die Natur der verschiedenen Arten von Verbindungen, die vom Wasser gebildet werden, zu verdeutlichen, beginnen wir mit denen, in welchen zwischen dem Wasser und dem mit ihm verbundenen Stoffe nur ein ganz schwacher, durch rein mechanische Ursachen bedingter Zusammenhang besteht. Von vielen Körpern wird das Wasser mechanisch angezogen, es haftet an ihrer Oberfläche, wie Staub an Gegenständen, an denen er sich niedersetzt, oder wie ein glatt geschliffenes Glas an einem andern. Dieses Haftenbleiben des Wassers nennt man Benetzung, Durchtränkung und Absorption. Benetzt wird z. B. reines Glas, an dessen Oberfläche das Wasser haften bleibt; durchtränkt werden Erde, Sand und Lehm, zwischen deren einzelne Theilchen das Wasser ebenso eindringt, wie es beim Aufsaugen durch einen Schwamm, ein Tuch, Papier und ähnliche Gegenstände der Fall ist. Talg und überhaupt fette Oberflächen werden von Wasser nicht benetzt. Aufgesogenes Wasser behält sowol seine chemischen, als auch physikalischen Eigenschaften bei; es kann z. B. durch Austrocknen entfernt werden, wie dies ja allgemein bekannt ist. Auf mechanische Weise zurückgehaltenes Wasser kann auch durch mechanische Mittel wieder entfernt werden, z. B. durch Reiben, Druck und Benutzung der Centrifugalkraft. Aus nassen Geweben z. B. wird das Wasser durch Pressen oder Centrifugiren entfernt. Doch enthalten Gegenstände, die in der Praxis gewöhnlich für trocken gehalten werden, (weil sie sich nicht nass anfühlen). oft noch Feuchtigkeit, was leicht zu beweisen ist, wenn

---

nen Gefässen abdestillirt werden, z. B. Alkohol aus einer gegohrenen Flüssigkeit u. s. w., so leitet man einfach aus einem Dampfkessel in die zu erwärmende Flüssigkeit Wasserdampf, der, indem er sich hierbei abkühlt und verflüssigt, seine latente Wärme abgibt. Diese Wärme ist so bedeutend, dass durch eine geringe Menge von Dampf sehr viel Flüssigkeit erwärmt werden kann. Sollen z. B. 1000 Kilogramm Wasser von 20° auf 50° erwärmt werden, wozu 30000 Wärmeeinheiten erforderlich sind, so wird man in diese Wassermenge nur 52 Kilogramme Wasserdampf von 100° einzuleiten haben, denn in je einem Kilogramm Wasser von 50° sind 50 Wärmeeinheiten und in je einem Kilogramm Wasserdampf von 100° 637 Wärmeeinheiten enthalten, so dass beim Abkühlen eines Kilogramms Wasserdampf auf 50° 587 Wärmeeinheiten abgegeben werden. In der chemischen Praxis wird zum Erwärmen sehr oft Wasser angewandt und zwar benutzt man dabei die sogen. Wasserbäder, d. h. mit Wasser gefüllte Metallgefässe — Schalen oder Kessel, die mit in einander passenden konzentrischen Ringen verschiedenen Durchmessers bedeckt werden. Die zu erwärmenden Gegenstände: Gläser, Schalen, Kolben, Retorten u. s. w. stellt man auf diese Ringe und erhitzt das Wasserbad, wobei durch den sich bildenden Wasserdampf der Boden des Gefässes, aus dem destillirt oder verdampft werden soll, erwärmt wird. Oefters benutzt man Wasserbäder auch zum direkten Erwärmen, indem das betreffende Gefäss in das Wasser des Bades selbst hineingestellt wird.

der betreffende Gegenstand in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre erwärmt wird. Erhitzt man in einer solchen Röhre Papierstücke, trockene Erde und viele ähnliche (namentlich poröse) Gegenstände, so bemerkt man, dass an den kalt gebliebenen Theilen der Röhre sich Wassertropfen niederschlagen. In nicht flüchtigen Körpern kann dass Vorhandensein von solchem aufgesogenem oder sogen. ***hygroskopischem Wasser*** am besten dadurch erkannt werden, dass man dieselben bei 100° trocknet oder unter der Glocke einer Luftpumpe über Substanzen, von denen das Wasser chemisch angezogen wird, stehen lässt. Die Menge des hygroskopischen Wassers ergibt sich hierbei aus dem Gewichtsverluste, den man durch Wägen des Körpers vor und nach dem Trocknen in Erfahrung bringt [13]). Na-

13) Zum Trocknen von Substanzen bei 100°, d. h. der Siedetemperatur des Wassers (bei welcher das hygroskopische Wasser sich verflüchtigt) benutzt man den in Fig. 22 abgebildeten Apparat, der aus einem doppeltwandigen Kasten aus Kupferblech besteht und Trockenschrank genanntwird. Zwischen die Wandungen desselben giesst man Wasser, das auf die eine oder andere Weise erwärmt wird. Erhält man das Wasser im Sieden, so erreicht die Temperatur im Trockenschranke die Siedetemperatur des Wassers, also 100° C. Zum Hineinstellen der zu trocknenden Substanz dient das Thürchen, das mit zwei Löchern versehen ist, damit der beim Trocknen entstehende Wasserdampf entweichen kann. Uebrigens wendet man zum Trocknen meistens einwandige Schränke, sogen. Luftbäder an, die direkt durch eine Flamme erwärmt werden und in denen die Temperatur durch ein eingestelltes Thermometer beobachtet wird. Unumgänglich werden solche Luftbäder zum Trocknen von Substanzen, die ihr Wasser erst bei Temperaturen über 100° verlieren.

Zur direkten Bestimmung des Wassergehaltes einer Substanz,

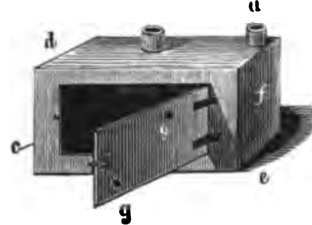


Fig. 22. Kupferner Trockenschrank. Zwischen den doppelten Wandungen befindet sich Wasser, das erwärmt wird, während in den Schrank der zu trocknende Gegenstand gestellt wird. 1/10 der natürlichen Grösse.

Fig. 23. Bestimmung der Wassermenge durch Trocknen im trocknen Luftstrome und Absorption des sich ausscheidenden Wassers im Rohre *E*. 1/20 der natürlichen Grösse.

türlich muss man bei solchen Bestimmungen vorsichtig sein und nicht ausser Acht lassen, dass ein Gewichtsverlust infolge von unter Gasausscheidung vorsichgehender Zersetzung der Substanz selbst eintreten kann. Die Hygroskopizität der Körper, d. h. die Fähigkeit derselben Feuchtigkeit aufzunehmen, muss bei genauen Wägungen immer in Betracht gezogen werden. Die Menge des von einem Körper aufgenommenen Wassers hängt von der Feuchtigkeit der Luft ab, (d. h. von der Spannung der in letzterer befindlichen Wasserdämpfe). In vollkommen trockner Luft und im leeren Raume verflüchtigt sich das hygroskopische Wasser in Form von Dampf. In trocknen Gasen (oder in der Leere) können daher Gegenstände, die hygroskopisches Wasser enthalten, vollkommen getrocknet werden. Erwärmen beschleunigt das Trocknen, weil es die Spannung der Wasserdämpfe vergrössert. Zum Trocknen von Gasen benutzt man gewöhnlich Phosphorsäureanhydrid (ein weisses Pulver), flüssige Schwefelsäure, festes poröses Chlorcalcium und geglühten Kupfervitriol (gleichfalls ein weisses Pulver). Diese Körper absorbiren aus der Luft, und überhaupt aus Gasen, die darin enthaltene Feuchtigkeit in bedeutender, aber nicht unbegrenzter Menge. Das Phosphorsäureanhydrid und Chlorcalcium zerfliessen hierbei und werden feucht, die Schwefelsäure verwandelt sich aus einer öligen, dicken Flüssigkeit in eine leichter bewegliche und der geglühte Kupfervitriol nimmt eine blaue Färbung an. Nachdem aber diese Körper eine bestimmte Menge von Wasser absorbirt haben, verlieren sie nicht nur ihre Absorptions-Fähigkeit für Wasser, sondern können sogar einen Theil des bereits absorbirten Wassers wieder in die Luft ausscheiden. Die Reihenfolge, in der wir diese Körper angeführt haben, entspricht der Intensität, mit der dieselben Wasser anziehen. Durch Chlorcalcium getrocknete Luft hält immer noch etwas Feuchtigkeit zurück, die ihr durch Schwefelsäure entzogen werden kann. Am vollständigsten werden Gase durch das Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

die beim Erhitzen nur Wasser verliert, bringt man dieselbe in das Rohr *D* Fig. 23, dessen Gewicht vor und nach dem Einbringen der Substanz bestimmt wird, wobei man natürlich auch das Gewicht der Substanz selbst erhält. Das eine Ende des Rohres *D* verbindet man mit einem, mit Luft gefüllten Gasometer, aus dem, beim Oeffnen des Hahnes, die Luft zuerst durch das Schwefelsäure enthaltende Gefäss *B* und dann über gleichfalls mit Schwefelsäure getränkte Bimsteinstückchen in dem Gefäss C geleitet wird. Die auf diese Weise getrocknete Luft streicht dann über die in D befindliche Substanz, aus der hierbei schon bei gewöhnlicher Temperatur und desto mehr beim Erwärmen das hygroskopische Wasser entfernt und weiter in die mit dem anderen Ende verbundene U förmige Röhre geleitet wird. In letzterer befinden sich mit Schwefelsäure getränkte Bimsteinstückchen, wodurch die mit dem Luftstrom durchstreichenden Wasserdämpfe vollständig zurückgehalten werden. Bestimmt man nun das Gewicht dieser Röhre vor und nach dem Versuche, so gibt die gefundene Gewichtszunahme direkt die Menge des in der Substanz enthaltenen Wassers an.

Das Trocknen vieler Körper geschieht in der Weise, dass man dieselben in einer Schale unter eine Gasglocke stellt, in der sich gleichzeitig eine der erwähnten Substanzen befindet [14]). Die Glocke muss wie bei einer Luftpumpe hermetisch schliessen. Durch den die Feuchtigkeit anziehenden Körper, z. B. Schwefelsäure, wird in der Glocke zuerst die Luft getrocknet, in welche dann die Feuchtigkeit des auszutrocknenden Körpers übergeht. Diese Feuchtigkeit wird wieder von der Schwefelsäure absorbirt u. s. w. Noch besser geschieht das Trocknen unter der Glocke einer Luftpumpe, weil dann das Verdunsten schneller vor sich geht, als in einer mit Luft gefüllten Glocke.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, dass die Aufnahme von Feuchtigkeit durch Gase grosse Aehnlichkeit mit der Absorption von hygroskopischer Feuchtigkeit zeigt. Bei dieser Absorption findet aber noch keine chemische Vereinigung statt, denn Wasser, das als hygroskopisches absorbirt worden ist, behält seine charakteristischen Eigenschaften und bildet keine neuen Körper [15]).

Einen ganz anderen Charakter hat die Anziehung, welche zwischen Wasser und darin löslichen Körpern stattfindet. Beim Lösen solcher Körper entstehen besondere, unbestimmte chemische Verbindungen; es bildet sich aus zwei Körpern eine neue homogene Substanz. Aber auch hier ist der Zusammenhang zwischen den betreffenden Körpern ein sehr loser. Wasser, in dem verschiedene Stoffe gelöst sind, siedet bei einer Temperatur, welche dem Siedepunkte des reinen Wassers nahe liegt und behält die Eigenschaften, sowol des Wassers selbst, als auch der darin gelösten Substanz bei. Werden im Wasser Substanzen gelöst, die leichter als das Wasser selbst sind, so erhält man Lösungen von geringerer Dichte, als die des reinen Wassers, so z. B. beim Lösen von Alkohol in Wasser. Werden dagegen schwerere Stoffe gelöst, so nimmt das spezifische Gewicht zu. Salzwasser ist schwerer, als Süsswasser. [16])

14) Anstatt den zu trocknenden Körper unter eine Glasglocke mit darin stehender Schwefelsäure zu bringen, benutzt man öfters eigens zum Trocknen eingerichtete Exsikkatoren, d. h. Glasgefässe, die mit einem angeschliffenen Glasdeckel hermetisch geschlossen werden können und Schwefelsäure oder Chlorcalcium enthalten, über welche man die zu trocknenden Substanz bringt. Manche Exsikkatoren sind noch mit einem seitlichen durch einen Hahn verschliessbaren Ansatzrohr versehen, wodurch ein Auspumpen der darin befindlichen Luft ermöglicht wird.

15) Nach Chappuis werden beim Befeuchten von 1 Gramm Kohle mit Wasser 7 Wärmeeinheiten und beim Begiessen mit Schwefelkohlenstoff sogar 24 Cal. entwickelt. Thonerde (1 Gramm) entwickelt beim Befeuchten mit Wasser $2^1/_2$ Calorien. Dieses Verhalten beim Befeuchten weist darauf hin, dass hier bereits, ebenso wie bei den Lösungen, eine Uebergangsform zu den exothermischen Verbindungen (bei deren Bildung Wärme entwickelt wird) vorliegt.

16) Starke Essigsäure jedoch (deren Zusammensetzung der Formel $C^2H^4O^2$ ent-



Wir gehen nun zu den **wässerigen Lösungen** über und werden dieselben ausführlicher behandeln. Lösungen in Wasser entstehen fortwährend im Erdreich, im Organismus der Thiere und Pflanzen, bei den verschiedensten technischen Prozessen und spielen in vielen chemischen Umwandlungen eine hervorragende Rolle, nicht nur weil das Wasser überall verbreitet ist, sondern hauptsächlich aus dem Grunde, weil in den Lösungen die Körper sich in einem Zustande befinden, welcher den Verlauf chemischer Umwandlungen am meisten begünstigt. Hauptbedingungen für diese letzteren sind — Beweglichkeit und vollständige Berührung der Theilchen. Feste Körper erlangen, wenn sie in Lösung übergehen, die nöthige Beweglichkeit der Theilchen, Gase verlieren ihre Elastizität und es können daher in Lösungen sehr oft solche Reaktionen vor sich gehen, die beim Zusammenbringen der betreffenden Körper für sich allein nicht stattfinden. Ausserdem erleiden die in Lösung übergehenden Körper offenbar eine Lockerung ihrer Theilchen (es findet eine Disgregation derselben statt), die gelösten Körper erlangen auf diese Weise bis zu einem gewissen Grade die Eigenschaften der Gase und die diese letzteren charakterisirende Beweglichkeit der Theilchen. Aus dem Gesagten ist leicht zu ermessen, wie wichtig das Verhalten der verschiedenen Körper zum Wasser als Lösungsmittel ist.

Es ist allgemein bekannt, dass im Wasser sehr viele Substanzen sich lösen. Salz, Zucker, Weingeist und viele andere Stoffe lösen sich im Wasser und bilden mit demselben homogene Flüssigkeiten. Dass auch Gase in Wasser löslich sind, lässt sich leicht demonstriren: man wählt hierzu am besten ein Gas, das einen grossen Löslichkeitskoëffizienten besitzt, z. B. Ammoniakgas, das man in einer mit Quecksilber gefüllten und in einer Quecksilberwanne aufgestellten Glocke (oder einem Cylinder) sammelt (s. Fig. 25). Bringt man dann in den Cylinder Wasser, so steigt das Quecksilber in demselben, da das Ammoniakgas vom Wasser gelöst wird. Ist die Quecksilbersäule kürzer, als die dem Barometerstande entsprechende, und ist die eingeführte Wassermenge zur Lösung des gesammten Gases genügend, so bleibt im Cylinder kein Gas mehr zurück. Um Wasser in den Cylinder einzuführen, bedient man sich einer

Fig. 24. Pipette.

spricht), und deren spezifisches Gewicht bei 15° — 1,055 ist, wird beim Verdünnen mit Wasser (dessen spezifisches Gewicht bei 15° 0,999 ist) nicht leichter, sondern schwerer, so dass eine Lösung von 80 Thl. Essigsäure und 20 Thl. Wasser das spezifische Gewicht 1,074 zeigt; selbst bei gleichen Theilen Essigsäure und Wasser (50 pCt.) ist das spez. Gewicht der Mischung immer noch grösser, als das der Essigsäure selbst (1,061). Es erklärt sich dieses durch die bei der Lösung vor sich gehende bedeutende Kontraktion. Eine Kontraktion oder Zusammenziehung findet in der That beim Vermischen verschiedener Lösungen und überhaupt von Flüssigkeiten mit Wasser statt.

Glaspipette (s. Fig. 24); man taucht deren unteres gebogenes Ende in Wasser, saugt am oberen Ende, verschliesst dieses, nachdem die Pipette mit Wasser gefüllt ist, mit dem Finger und bringt nun das untere Ende in die Quecksilberwanne unter die Mündung des Cylinders. Bläst man dann in die Pipette, so dringt das Wasser in den Cylinder und steigt seines geringeren spezifischen Gewichtes wegen auf die Oberfläche des Quecksilbers. Für

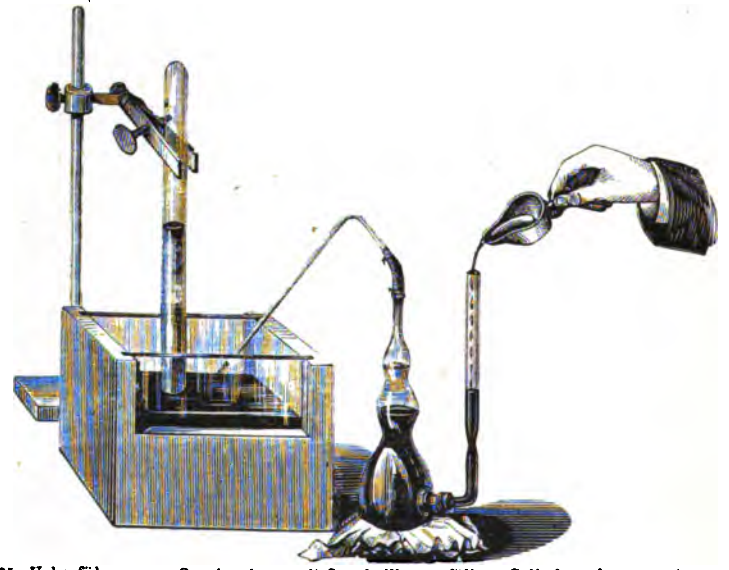


Fig. 25. Ueberführen von Gas in einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder, dessen unteres offenes Ende in das Quecksilber der Wanne taucht. Durch Eingiessen von Quecksilber wird das Gas, aus dem Gefässe, in dem es sich befindet in den Cylinder übergeführt, in welchem es gemessen werden kann.

solche Gase, wie Ammoniak, lässt sich die Löslichkeit in Wasser auch auf folgende Weise zeigen: man füllt mit dem Gase eine Flasche, die mit einem durchbohrten und mit einem Glasrohre versehenen Propfen verschlossen ist, und bringt das Ende des Rohres in Wasser; sobald ein Theil des Wassers in die Flasche gelangt ist (man beschleunigt dies durch vorheriges Erwärmen der Flasche), dringt das Wasser in die Flasche in Form einer Fontaine. Das Steigen des Quecksilbers im Cylinder und die Entstehung der Fontaine in diesen beiden Versuchen weisen augenscheinlich auf die bedeutende Affinität des Wassers zum Ammoniakgas hin und veranschaulichen die beim Lösen wirkende Kraft. Ebenso wie die vollständige Vermischung von Gasen mit einander (die Diffusion), so nimmt auch der Lösungsprocess eine gewisse Zeit in Anspruch, die nicht nur von den Berührungsflächen, sondern auch von der Natur der zu lösenden Substanzen abhängt. Man kann sich davon durch den Versuch überzeugen. Giesst man in hohe Gefässe

Lösungen von Substanzen, die schwerer als Wasser sind, wie z. B. Salz oder Zucker, und lässt man dann vorsichtig, ohne die Lösung aufzurühren, aus einem Trichter reines Wasser zufliessen, so sieht man bei ruhigem Stehen der Gefässe, zwischen den Schichten des Wassers und der Lösung, dank den verschiedenen Brechungsexponenten beider Flüssigkeiten, eine deutliche Grenze. Trotzdem nun die unten befindliche Lösung schwerer als Wasser ist, findet selbst bei ganz ruhigem Stehen eine vollständige Vermischung statt. Gay-Lussac überzeugte sich davon durch spezielle Versuche, welche er in den Kellerräumen der Pariser Sternwarte ausführte. Diese Räume, in welchen viele wichtige Untersuchungen angestellt worden sind, liegen in einer bedeutenden Tiefe unter der Erdoberfläche und besitzen daher eine sehr gleichmässige, während des ganzen Jahres und auch bei Tag und Nacht nicht schwankende Temperatur. Diese letztere Bedingung war von besonderer Wichtigkeit, denn sie ermöglichte die Vermeidung der Strömungen, die bei einer Aenderung der Tagestemperatur in der Flüssigkeit entstehen, hierdurch eine Vermischung der beiden Schichten bedingen und das Versuchsresultat zweifelhaft machen würden (jeder der Versuche dauerte mehrere Monate). Es erwies sich, dass auch bei ganz konstanter Temperatur die gelöste Substanz allmählich im Wasser emporsteigt und sich in demselben gleichmässig vertheilt, ein Beweis, dass sich zwischen dem Wasser und dem in Lösung befindlichen Körper eine besondere Art von Anziehung, eine Tendenz sich gegenseitig zu durchdringen, bethätigt und der Schwere entgegenwirkt. Ausserdem wurde gefunden, dass diese Tendenz und somit auch die Diffusions-Geschwindigkeit für Salz und Zucker, ebenso wie für *andere Körper* eine sehr verschiedene ist. Folglich bethätigt sich beim Lösen eine besondere Kraft, wie bei einer wirklichen chemischen Vereinigung, und das Lösen wird durch eine Art von Bewegung (chemische Energie des Stoffes), welche dem Lösungsmittel und dem sich lösenden Körper eigen ist, bedingt. Aehnliche Versuche, wie die eben beschriebenen, sind mit verschiedenen Substanzen von Graham ausgeführt worden, der nachwies, dass die **Diffusionsgeschwindigkeit der Lösungen**[17]) in Wasser eine sehr verschiedene ist, oder mit anderen Worten, dass eine gleichmässige

17) Die Untersuchungen von Graham, Fick, Nernst u. a. haben gezeigt, dass die Menge eines gelösten Körpers, welche in einem vertikalen Cylinder von Schicht zu Schicht emporsteigt, proportional ist, nicht nur der Zeit und dem Querschnitt des Cylinders, sondern auch dem Gehalt an gelöster Substanz in der betreffenden Schicht, so dass einem jeden in Lösung befindlichen Körper ein besonderer Diffusionskoëffzient zukommt. Als Ursache der Diffusion von Lösungen muss zunächst, ganz wie bei der Diffusion von Gasen, die den Molekeln eigenthümliche Bewegung angesehen werden; bei den Lösungen machen sich aber aller Wahrscheinlichkeit nach, ebenfalls die, wenn auch wenig entwickelten, rein chemischen Kräfte geltend, welche die Bildung von bestimmten Verbindungen der sich lösenden Körper mit Wasser bedingen.



Vertheilung eines sich in Wasser lösenden Körpers bei verschiedenen Substanzen in ungleich langen Zeiträumen zu Stande kommt (bei vollständiger Ruhe und einer solchen Lage der Flüssigkeitsschichten, dass zu ihrer Vermischung die Schwere überwunden werden muss). Graham vergleicht die Diffusionsfähigkeit mit der Flüchtigkeit: es gibt leichter und schwerer diffundirende Körper, wie es mehr und weniger flüchtige gibt. Giesst man in ein Becherglas 700 Cubikcentimeter Wasser und lässt dann auf dessen Boden aus einer Pipette vorsichtig 100 cc. einer Lösung, welche 10 Gramm gelöster Substanz enthält, zufliessen, so entstehen zwei Schichten; nach Verlauf einiger Tage hebert man nach einander, von oben nach unten fortschreitend, je 50 cc. der Lösung ab und bestimmt in diesen Portionen den Gehalt an gelöster Substanz. Es zeigt sich beim Kochsalz. z. B. nach 14 Tagen folgender Gehalt an gelöster Substanz in den einzelnen Schichten, von der oberen angefangen, (in Milligrammen auf je 50 cc.): 104, 120, 126, 198, 267, 340, 429, 535, 654, 766, 881, 991, 1090, 1187, im Rückstande 2266. Bei einem gleichen Versuch mit Eiweiss, waren in die sieben obersten Schichten nur sehr geringe Mengen übergegangen, von der achten an wurden folgende Mengen gefunden: 10, 15, 47, 113, 343, 855, 1892 und im Rückstand 6725 Milligramme. Somit hängt die Diffusion von der Zeit und der Beschaffenheit der gelösten Körper ab und kann, abgesehen von ihrer Wichtigkeit für die Erklärung der Natur des Lösungsvorganges, auch zur Unterscheidung verschiedener Körper von einander dienen. Graham zeigte, dass die in Flüssigkeiten rasch diffundirenden Körper, auch rascher durch Membranen hindurchgehen und krystallisationsfähig sind (**Krystalloïde**), während die langsam diffundirenden Körper nicht krystallisiren, **kolloïd** — leimähnlich sind, durch Membranen nur langsam hindurchgehen[18]) und in gallertartigem, unlöslichem Zustande auftreten können.

---

18) Die Diffusionsgeschwindigkeit, ebenso wie die Geschwindigkeit des Durchdringens durch Membranen oder die **Dialyse** (welche von so grosser Bedeutung für das Leben der Organismen ist) weist, nach den Untersuchungen von Graham, besonders grosse Unterschiede dann auf, wenn man krystallisirende Körper, zu denen die meisten Salze und Säuren gehören, mit Körpern vergleicht, welche wie z. B. der Leim (Colla, Gelatine) Gallerte bilden können. Erstere diffundiren in Lösungen und durch Membranen bedeutend rascher, als letztere, und Graham unterschied daher die rasch diffundirenden **Krystalloïde** von den langsam diffundirenden **Kolloïden**. Die Bruchflächen der (festen) Kolloïde zeigen, dass diese Klasse von Körpern keine Spaltbarkeit besitzt; ihr Bruch ist muschelig, wie bei Leim und Glas. Zu den Kolloïden gehören fast alle diejenigen Stoffe, die zum Aufbau pflanzlicher und thierischer Organismen dienen; es erklärt sich daher, wenigstens zu einem grossen Theil, die Verschiedenartigkeit der den Organismen eigenen Formen, wodurch dieselben sich auf das augenfälligste von den meist krystallinischen Körpern des Mineralreiches unterscheiden. In den Organismen, d. h. den Thieren und Pflanzen, nehmen die festen kolloïdalen Körper, gewöhnlich in mit Wasser getränktem (imbibirten) Zustande,



Will man das Lösen beschleunigen, so muss, nach dem oben Erörterten und wie es auch aus der Erfahrung hervorgeht, die Flüssigkeit gerührt, geschüttelt, überhaupt mechanisch bewegt werden, damit die um den zu lösenden Körper sich bildende Lösung, wenn sie schwerer als Wasser ist, emporsteige. Eine einmal entstandene homogene Lösung bleibt aber, auch wenn sie vollständig in Ruhe gelassen wird, unbegrenzt lange Zeit hindurch unverändert, wie schwer auch der gelöste Körper sein mag, wenn nur kein Temperaturwechsel eintritt, — ein neuer Beweis dafür, dass die Theil-

---

die eigenthümlichen Formen von Zellen, Körnern, Fasern, schleimigen Massen u. dgl. an, Formen, die bei den krystallinischen Körpern nicht angetroffen werden. Wenn Kolloïde sich aus einer Lösung ausscheiden oder, nachdem sie geschmolzen waren, wieder erstarren, so zeigen sie ihr früheres homogenes Aussehen, wir sehen dies z. B. ganz deutlich am Glase. Von den Krystalloïden unterscheiden sich die Kolloïde nicht nur durch das Fehlen einer krystallinischen Form, sondern auch durch viele andere sehr charakteristiche Eigenschaften, wie dies der schon mehrfach erwähnte englische Gelehrte Graham gezeigt hat. Fast alle Kolloïde besitzen die Fähigkeit unter gewissen Bedingungen aus dem in Wasser löslichen Zustande in den unlöslichen überzugehen, wie z. B. das Eiweiss der Eier (Eieralbumin), welches wir in rohem, löslichem und koagulirtem (nach dem Kochen), unlöslichem Zustande kennen. Beim Uebergange in den unlöslichen Zustand geben die meisten Kolloïde bei Gegenwart von Wasser gallertartige Substanzen, es quillt z. B. Stärkekleister, erstarrter Leim, Gallerte, Fischleim oder gewöhnlicher Tischlerleim, in kaltes Wasser gebracht, zu einer unlöslichen Gallerte auf; beim Erhitzen zerfliesst letztere und löst sich in Wasser, erstarrt aber beim Erkalten wieder zu unlöslicher Gallerte. — Eine weitere Eigenthümlichkeit der Kolloïde, durch welche sie sich von den Krystalloïden unterscheiden, besteht darin, dass sie durch Membranen nur sehr langsam hindurchgehen, während letztere dieselben rasch durchdringen. Man überzeugt sich hiervon durch folgenden Versuch: über die untere Oeffnung eines an beiden Enden offenen Cylinders wird eine thierische Blase, Eihaut (Amnion) oder ein Stück Pergamentpapier (ungeleimtes Papier, das während 2—3 Min. mit einem kalten Gemisch von konzentrirer Schwefelsäure mit dem halben Volum Wasser behandelt und sodann ausgewaschen wird) oder eine andere membranöse Haut (es sind das alles Kolloïde in unlöslichem Zustande) derart gespannt (Fig. 26), dass sie den Cylinder vollkommen dicht verschliesst. Ein solches Gefäss heisst **Dialysator** und die mit Hilfe von Membranen ausgeführte Scheidung der Kolloïde von Krystalloïden — **Dialyse.** In den Dialysator giesst man die wässerige Lösung eines Krystalloïds oder eines Kolloïds oder ein Gemisch beider Arten von Körpern und stellt ihn dann in ein Gefäss mit Wasser, so dass die poröse Scheidewand von letzterem bedeckt ist. Es dringen nun während eines bestimmten Zeitraumes die Krystalloïde durch die Membran in das äussere Wasser, während die Kolloïde unvergleichlich langsamer hindurchgehen. Das Durchgehen eines Krystalloïds in das Wasser des äusseren Gefässes währt natürlich nur solange, bis sich



Fig. 26. Dialysator. Derselbe dient zur Trennung von Körpern, welche durch Membranen durchgehen, von solchen, die diese Fähigkeit nicht besitzen.

chen des gelösten Körpers und des Lösungsmittels durch eine besondere Kraft zusammengehalten werden [19]).

---

der Gehalt desselben auf beiden Seiten der Membran ausgleicht. Wird aber das äussere Wasser durch frisches ersetzt, so können aus dem Dialysator neue Mengen des Krystalloïds entfernt werden, so dass schliesslich dasselbe vollkommen in das äussere Wasser übergeht, während fast die gesammte Menge der Kolloïde im Dialysator verbleibt. Es gelingt auf diese Weise die Scheidung der Kolloïde von den Krystalloïden Das Studium der Eigenschaften der kolloïdalen Körper und der Erscheinungen ihrer Diffusion durch Membranen wird sicher noch sehr viel zur Aufklärung der in den Organismen stattfindenden Prozesse beitragen.

19) Die Bildung von Lösungen kann von zwei Standpunkten aus, dem physikalischen und dem chemischen, betrachtet werden, und es lässt sich hier besser, als in irgend einem anderen Gebiete der Chemie, sehen, wie eng diese beiden Disziplinen der Naturwissenschaft mit einander verknüpft sind. Der Lösungsprozess ist einerseits ein physikalisch-mechanischer Vorgang, der darin besteht, dass zwei verschiedenartige Körper — das Lösungsmittel und die sich lösende Substanz sich gegenseitig durchdringen und dass die Molekeln derselben sich ebenso aneinander lagern wie in den homogenen Körpern. In dieser Hinsicht ist die bei der Lösung vor sich gehende Diffusion der Diffusion von Gasen ähnlich, nur mit dem Unterschiede, dass die Struktur und der Energievorrath bei den Gasen andere sind, als bei den Flüssigkeiten, und dass bei letzteren die bei den Gasen relativ geringe innere Reibung bedeutend ist. Es kann also das Eindringen eines sich lösenden Körpers in das Wasser mit dem Verdampfen verglichen werden und der Lösungsvorgang überhaupt mit der Dampfbildung. Diese Parallele wurde schon von Graham gezogen, und ist in neuester Zeit von dem holländischen Gelehrten J. H. Van't Hoff auf das ausführlichste entwickelt worden; Van't Hoff zeigte nämlich (in den Verhandlungen der Schwedischen Akademie der Wissenschaften Bd. 21, № 17: «Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous.» 1886), dass in verdünnten Lösungen der osmotische Druck denselben Gesetzen (von Boyle-Mariotte, Gay Lussac und Avogadro-Gerhardt) unterworfen ist, wie in den Gasen. Der osmotische Druck von in Wasser gelösten Substanzen wird mit Hülfe von Membranen bestimmt, welche nur das Wasser, nicht aber die gelöste Substanz durchlassen. Diese Eigenschaft besitzen die thierischen, protoplasmatischen Membranen, sowie poröse Körper, welche mit amorphen Niederschlägen bedeckt sind, wie z. B. mit dem durch Einwirkung von Kupfervitriol auf gelbes Blutlaugensalz entstehenden (Pfeffer, Traube). Bringt man in ein Gefäss mit solchen Wandungen z. B. eine einprozentige Zuckerlösung und stellt dasselbe, nachdem es hermetisch verschlossen, in Wasser, so dringt die Lösung durch die Wandung und entwickelt dabei bei 6° einen Druck, welcher einer Quecksilbersäule von 50 mm Höhe entspricht. Wird aber der Druck im Gefässe künstlich vergrössert, so tritt durch die Wandungen Wasser heraus. Die auf solche Weise (von Pfeffer, de Vries) ausgeführten Bestimmungen des osmotischen Druckes in verdünnten Lösungen haben gezeigt, dass dieser Druck denselben Gesetzen folgt, wie der Gasdruck, dass z. B. bei Vergrösserung der Salzmenge (bei gegebenem Volum) um das zwei- oder n-fache, der osmotische Druck ebenfalls um das 2 oder n-fache wächst. Aus diesem Parallelismus zwischen osmotischem Druck und Gasdruck folgt, dass die Konzentration einer homogenen Lösung bei stellenweisem Erwärmen oder Abkühlen derselben sich verändern muss. Soret (1881) beobachtete in der That, dass eine Kupfervitriollösung, welche bei 20° 17 Th. des Salzes enthielt, nach längerem Erhitzen des oberen Theiles des Rohres, in welchem sie sich befand, auf 80°, in diesem Theile nur noch 14 Th. Salz enthielt. — Die soeben besprochenen, gegenwärtig mit besonderer Ausführlichkeit untersuchten Verhältnisse können als die physikalische Seite des Lösungsvorgangs bezeichnet werden.

Ausser dem schon oben erläuterten Begriffe der Diffusion, ist zum Verständniss der Lösungserscheinungen ein weiterer grundlegender Begriff — der der **Sättigung** — in Betracht zu ziehen.

Ebenso wie feuchte Luft durch eine beliebige Menge trockner Luft verdünnt werden kann, können auch unbegrenzt grosse Mengen eines flüssigen Lösungsmittels zur Herstellung von Lösungen

---

Derselbe Vorgang weist aber auch eine chemische Seite auf, indem eine Lösnng nicht aus jedem beliebigen Paar von Körpern entstehen kann, sondern zu ihrem Zustandekommen eine besondere Anziehung oder Verwandschaft zwischen diesen Körpern erforderlich ist. Dampf oder Gas dringen in jeden anderen Dampf und jedes andere Gas ein, während ein in Wasser lösliches Salz in Weingeist so gut wie unlöslich sein kann und in Quecksilber sich überhaupt nicht lösen wird. Betrachtet man aber auch eine Lösung als das Resultat der Einwirkung chemischer Kräfte (und chemischer Energie), so muss man doch zugeben, dass diese Kräfte sich so schwach äussern, dass die entstandenen bestimmten (d. h. nach dem Gesetze der multiplen Proportionen zusammengesetzten) Verbindungen des Wassers mit dem gelösten Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur dissoziiren und in ein homogenes System zerfallen; d. h. in ein solches, in welchem sich sowol die Verbindung selbst, als auch deren Zersetzungsproduckte, in flüssigem Zustande befinden. Die Hauptschwierigkeit füs das Verständniss des Lösungsvorgangs besteht darin, dass bis jetzt eine mechanische Theorie der Flüssigkeiten in der vollendeten Entwickelung, wie wir sie für die Gase besitzen, nicht existirt. Die Auffassung der Lösungen als dissoziirter, flüssiger, bestimmter chemischer Verbindungen, gründet sich auf die folgenden Thatsachen: 1) dass einige zweifellos bestimmte feste krystallinische Verbindungen (z. B. $H^2SO^4H^2O$, $NaCl^1OH^2O$, $CaCl^26H^2O$ und andere) bei einer gewissen Temperaturerhöhung schmelzen und in geschmolzenem Zustande wirkliche Lösungen bilden; 2) dass Metalllegirungen im geschmolzenen Zustande wirkliche Lösungen darstellen, beim Abkühlen aber häufig ganz genau bestimmte krystallinische Verbindungen geben, 3) dass der gelöste Körper mit dem Lösungsmittel in zahlreichen Fällen zweifellos viele bestimmte Verbindungen bildet, wie z. B. die Verbindungen mit Krystallisationswasser; 4) dass die physikalischen Eigenschaften der Lösungen und insbesondere ihr spezifisches Gewicht (welches sich mit besonderer Genauigkeit bestimmen lässt) je nach der Aenderung der Zusammensetzung gerade so variiren, wie dies die Bildung einer oder mehrerer bestimmter, aber dissoziirender Verbindungen zwischen dem Wasser und dem gelösten Körper verlangt. Wird z. B. zu rauchender Schwefelsäure Wasser zugesetzt so bemerkt man eine Abnahme des specifischen Gewichtes, bis die bestimmte Zusammensetzung H^2SO^4 oder $SO^3 + H^2O$ erreicht ist, darauf nimmt das spez. Gew. zu, um bei weiterer Verdünnung wieder abzunehmen. Hierbei verändert sich die Zunahme des spezifischen Gewichtes (ds) mit dem Prozentgehalt des gelösten Körpers (dp) in allen genauer bekannten Losungen derart, dass sich die Abhängigkeit in den Grenzen der bestimmten Verbindungen, welche in den Lösungen anzunehmen sind, durch eine Gerade ausdrücken lässt (der Quotient $\frac{ds}{dp} = A + Bp$), ein Verhalten, welches im Sinne der Dissoziationshypothese auch zu erwarten ist. (Mendelejew, Untersuchung der wässrigen Lösung nach ihrem spezifischen Gewicht [russ.] 1887). Es ist z. B. von H^2SO^4 bis $H^2SO^4 + H^2O$ (beide Körper existiren als bestimmte Verbindungen für sich) der Quotient $\frac{ds}{dp} = 0{,}0729 - 0{,}000749p$ (p = Prozentgehalt an H^2SO^4). Für Weingeist, C^2H^6O, dessen Lösungen genauer. als alle anderen, untersucht sind, müssen in seinen Lösungen mit Wasser die drei bestimmten Verbindungen: $C^2H^6O + 12H^2O$, $C^2H^6O + 3H^2O$ und $3C^2H^6O + H^2O$ angenommen werden.

genommen werden, ohne die Homogenität der Flüssigkeit zu stören. Andrerseits wissen wir, dass bei einer bestimmten Temperatur ein gegebenes Volum Luft nicht mehr als eine bestimmte Menge Wasserdampf aufnehmen kann, ohne dass der Ueberschuss, über die Sättigungskapazität hinaus, sich in tropfbar flüssigem Zustande ausscheide [20]). Dasselbe gilt auch in Bezug auf in Wasser

---

Die verschiedenen bis jetzt aufgestellten Hypothesen über die Natur der Lösungen nehmen entweder die physikalische oder die chemische Seite dieser Erscheinung zum Ausgangspunkte; mit der Zeit werden sie aber zweifellos zu einer allgemeinen Theorie der Lösungen führen, denn die physikalischen und die chemischen Erscheinungen unterliegen ein und denselben Gesetzen und die Eigenschaften und Bewegungen der Molekeln, welche das physikalische Verhalten der Körper bedingen, hängen nur von den Eigenschaften und Bewegungen der sie zusammensetzenden Atome ab, welche den chemischen Umwandlungen zu Grunde liegen. Ausführlicheres über die Theorie der Lösungen findet man in speziellen, wissenschaftlichen Arbeiten oder in Werken, welche die theoretische (physikalische) Chemie behandeln, hier würde die Erorterung dieser Fragen uns zu weit führen, da sie noch lange nicht gelöst sind und eine der Hauptaufgaben unserer Wissenschaft in ihrem heutigen Entwickelungstadium bilden. Indem ich meinerseits insbesondere der chemischen Seite der Losungserscheinungen meine Aufmerksamkeit zuwende, halte ich es für nothwendig beide Seiten mit einander in Einklang zu bringen; es scheint mir dies um so mehr möglich, als die physikalische Forschung sich nur auf verdünnte Lösungen beschränkt, während die chemische sich hauptsächlich mit konzentrirten Lösungen befasst.

20) Ein System von aufeinander (physikalisch oder chemisch) einwirkenden Körpern, welche sich in verschiedenen Aggregatzuständen befinden, z. B. von denen die einen fest, die anderen flüssig oder gasformig sind, nennt man ein heterogenes System. Bis jetzt sind es nur solche Systeme, die einer genauen Analyse im Sinne der mechanischen Wärmetheorie unterliegen. Die Lösungen (wenn sie nicht gesättigt sind) bilden flüssige homogene Systeme, deren Erforschung noch grosse Schwierigkeiten bietet.

Die begrenzte Löslichkeit einer Flüssigkeit in einer anderen veranschaulicht auf das Deutlichste den **Unterschied zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Körper.** Ersteres (das Lösungsmittel) kann zur Lösung in beliebigen Mengen zugesetzt werden ohne die Gleichartigkeit derselben aufzuheben, während die Menge des gelosten Korpers eine durch die Sättigungskapazität genau bestimmte Grenze nicht übersteigen kann. Schüttelt man z. B. Wasser mit gewöhnlichem Aether (dem sogen. Schwefeläther, einem Bestandtheil der Hoffmann'schen Tropfen), so löst sich ein Theil des letzteren im Wasser zu einer klaren Lösung; ist aber soviel Aether zugegen, dass das Wasser sich mit demselben sättigt und ein Theil noch ungelöst bleibt, so löst sich in diesem Ueberschusse seinerseits ein Theil des Wassers, und bildet eine gesättigte Losung von Wasser in Aether. Es entstehen also zwei gesättigte Lösungen: die eine enthält Aether in Wasser gelöst, die andere, umgekehrt, Wasser in Aether: die beiden Lösungen bilden, ihrem spezifischen Gewicht entsprechend, zwei abgegrenzte Schichten — oben die leichtere ätherische Lösung, unten die schwerere wässerige. Wird die oben stehende ätherische Lösung abgegossen, so zeigt sich, dass man zu derselben beliebige Mengen Aether zusetzen kann, sie bleibt dabei vollkommen klar; hier ist also der Aether das Lösungsmittel. Wird aber zu der Lösung Wasser zugesetzt, so trübt sie sich, da letzteres nicht mehr gelost wird; das Wasser sättigt also hier den Aether und ist der gelöste Körper. Verfährt man auf dieselbe Weise mit der unteren Schicht, so zeigt es sich, dass das Wasser — das Lösungsmittel und der Aether der gelöste Körper ist.

gelöste Stoffe: in einer gegebenen Menge Wasser löst sich bei einer gegebenen Temperatur nicht mehr, als eine ganz bestimmte Menge eines löslichen Körpers; ein Ueberschuss des letztern bleibt ungelöst, tritt mit dem Wasser in keine Verbindung ein. Wie die Luft oder überhaupt ein Gas mit Wasserdampf gesättigt wird, so *sättigt sich* auch das Wasser mit dem sich lösenden Körper. Bringt man in eine gesättigte Lösung eine neue Menge des betreffenden Körpers, so bleibt diese letztere in ihrem ursprünglichen Zustande, wird weder verflüssigt, noch gelöst. Die Menge eines Körpers (in Volumen — wie bei Gasen, oder in Gewichtstheilen — wie bei flüssigen und festen Stoffen), welche 100 Thle Wasser beim Lösen sättigt, nennt man den **Löslichkeitskoëffizienten**, oder kurz — die **Löslichkeit** des betreffenden Körpers in Wasser. So z. B. können sich in 100 Grammen Wasser bei 15° nicht mehr als 35,86 g Kochsalz lösen, es beträgt demnach die Löslichkeit des Kochsalzes bei 15° 35,86 [21]). — Von nicht zu verkennender Wichtigkeit ist das **Vor-**

Nimmt man verschiedene Mengen von Aether und Wasser zu diesen Versuchen, so lässt sich leicht die Löslichkeit des Aethers in Wasser und, umgekehrt, des Wassers in Aether bestimmen. Es zeigt sich z. B. in dem gegebenen Falle, dass das Wasser etwa $^1/_{10}$ seines Volums an Aether löst, während der Aether nur ganz geringe Mengen Wasser aufnimmt. Unterstellen wir aber einen anderen Fall und nehmen an, dass das Wasser in der anderen Flüssigkeit und diese im Wasser in bedeutendem Maasse löslich sind, dass z. B. zur Sättigung von 100 Theilen Wasser 80 Th. der Flüssigkeit und zur Sättigung von 100 Th. der Flüssigkeit 125 Th. Wasser erforderlich sind. Beim Vermischen zweier solcher Flüssigkeiten könnten sich nicht, wie in unserem ersten Beispiel, zwei Schichten bilden, da beide entstehenden gesättigten Lösungen eine so grosse Aehnlichkeit besitzen, dass sie mit einander in allen Verhältnissen mischbar sein müssen. In der That enthält nach unserer Annahme die gesättigte wässerige Lösung auf 1 Th. Wasser 0,8 Th. der anderen Flüssigkeit, die gesättigte Lösung von Wasser in dieser letzteren, aber ebenfalls auf 1 Th. Wasser 0,8 Th. derselben. Eine Grenze zwischen den beiden Lösungen kann sich nicht bilden und sie müssen sich vermischen. Sind also zwei Flüssigkeiten in allen Verhältnissen mischbar, so bedeutet das soviel, dass die Löslichkeit derselben in einander sehr gross ist; wie gross aber die Löslichkeitskoëffizienten in solchen Fällen sind, lässt sich offenbar nicht bestimmen, da gesättigte Lösungen sich nicht herstellen lassen.

21) Um die Löslichkeit oder den Löslichkeitskoëffizienten eines Körpers zu bestimmen, kann man auf verschiedene Weise verfahren. Entweder stellt man eine bei der gegebenen Temperatur augenscheinlich gesättigte (d. h. einen deutlich sichtbaren Ueberschuss des gelösten Körpers enthaltende) Lösung her und bestimmt darin die Menge des Wassers und des gelösten Körpers (durch Verdampfen, Trocknen) oder man nimmt, wie dies bei Gasen immer geschieht, bekannte Mengen von Wasser und des zu lösenden Körpers und bestimmt den ungelöst bleibenden Rest des letzteren.

Zur Bestimmung der Löslichkeit von Gasen in Wasser dient der hier abgebildete (Fig. 27), **Absorptiometer** genannte Apparat. Er besteht aus einem eisernen Gestell oder Fuss f, auf welchen ein Kautschukring aufgelegt wird. Auf diesen Ring wird das weite Glasrohr gestellt und vermittelst des Ringes h und der Schrauben ii so aufgepresst, dass es mit dem Untersatz fest verbunden ist.

handensein von in Wasser unlöslichen festen Stoffen in der Natur. Diese Stoffe bedingen die äussere Form sowol der unbelebten Körper der Erdoberfläche, als auch der thierischen und pflanzlichen Organismen.

Der mit dem Trichter r kommunizirende Hahn r führt zum unteren Theil des Fusses f; durch den Trichter kann man also in das weite Glasrohr Quecksilber eingiessen; die Hähne müssen von Stahl sein, da Kupfer von Quecksilber angegriffen wird. Der Ring h trägt einen mit einem Kautschukring versehenen Deckel p, welcher das weite Glasrohr hermetisch verschliesst. Die Länge des Rohrs rr kann nach Ermessen gewählt werden und durch Eingiessen von Quecksilber in den Trichter lässt sich der Druck im Apparate beliebig steigern; umgekehrt, kann durch Ausfliessenlassen von Quecksilber aus dem Hahn r der Druck entsprechend verringert werden. Der so konstruirte Apparat dient zur Aufnahme des Absorptionsrohres e, in welches das Gas kommt, dessen Löslichkeit bestimmt werden soll. Das Rohr e ist mit Millimetertheilungen zum Ablesen des Druckes versehen und ausserdem genau dem Volum nach kalibrirt, so dass nach dem Niveau der Flüssigkeit im Rohr die Volume von Gas und Lösungsmittel genau berechnet werden können. Das Rohr, dessen unterers Ende besonders abgebildet ist, lässt sich leicht aus dem Apparate herausnehmen. Am unteren Ende ist eine Schraubenhülse aufgekittet, welche in die Schraubenmutter a passt. Die Bodenplatte dieser letzteren ist mit Kautschuk ausgelegt, so dass durch Hineinschrauben des Rohrs das untere Ende desselben auf den Kautschuk fest aufgedrückt und dadurch hermetisch verschlossen wird; das obere Ende des Absorptionsrohres ist zugeschmolzen. An der Schraubenmutter a befinden sich zwei hervorstehende Stahlfedern cc, welche in zwei entsprechende perpendikuläre Falze des Fusses f passen. Das zugeschraubte Absorptionsrohr wird in den Fuss f so eingestellt, dass die Federn cc in den Falzen ruhen. Man setzt nun das äussere Rohr auf, schraubt es fest, giesst in den Zwischenraum zwischen dem äusseren und inneren Rohr Quecksilber, dann Wasser und stellt eine Verbindung beider Röhren her, indem man durch Drehen des Rohres e (in der unbeweglich festgehaltenen Schraubenmutter a) oder durch

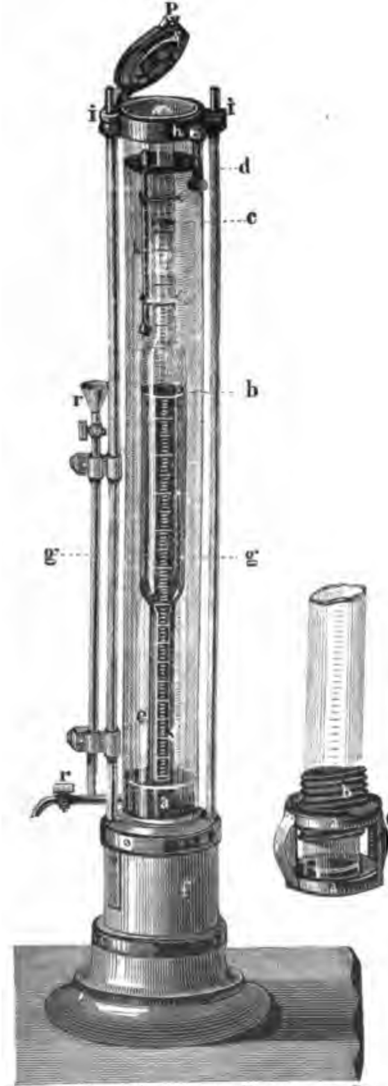


Fig. 27. Absorptiometer von Bunsen, zur Bestimmung der Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten /6 natürlichen Grösse.

Aufschrauben von a mittels eines im Fusse f befindlichen Schlüssels den Verschluss öffnet. Das Füllen des Absorptionsrohres mit Gas und Wasser geschieht in folgender

Würden dem überall verbreiteten Wasser nicht unlösliche Stoffe entgegenstehen, so wären irgend beständige Formen von Bergen,

---

Weise: das aus dem Apparat herausgenommene Rohre wird mit Quecksilber gefüllt und das Gas eingeführt. Man misst das Volum des Gases, notirt Temperatur und Druck, unter denen es sich befindet und berechnet das Volum desselben bei 0° und 760 mm Druck. Darauf führt man ein bestimmtes Volum ausgekochten und auf diese Weise von gelöster Luft völlig befreiten Wassers ein und verschliesst das Rohr auf die oben angegebene Weise durch Zuschrauben der Schraubenmutter a. Das Rohr wird nun in den Fuss f gestellt, das äussere Rohr befestigt, zwischen die beiden Rohre Quecksilber und Wasser eingegossen, das innere Rohr geöffnet, der Deckel p angeschraubt und der Apparat einige Zeit stehen gelassen, bis das Absorptionsrohr und das in demselben befindliche Gas die Temperatur des im äusseren Cylinder befindlichen Wasser angenommen haben; zur Ablesung dieser Temperatur dient das am inneren Rohr befestigte Thermometer k. Das innere Rohr wird nun wieder verschlossen, der Deckel p zugemacht und der Apparat geschüttelt, damit das in e befindliche Gas das Wasser vollständig sättige. Nach einigem Schütteln wird e geöffnet, der Apparat stehen gelassen, darauf e wieder verschlossen, wieder geschüttelt und dieses so oft wiederholt, bis nach einem neuen Schütteln das Volum des Gases sich nicht mehr verringert und vollständige Sättigung stattgefunden hat. Man beobachtet nun die Temperatur, die Höhe des Quecksilbers und des Wassers im Absorptionsrohre und im äusseren Cylinder und berechnet hieraus den Druck, unter welchem die Lösung vor sich gegangen ist, sowie das Volum des ungelöst gebliebenen Gases und des zur Lösung verwandten Wassers. Durch Veränderung der Temperatur des Wassers im äusseren Rohr, kann man die Mengen Gas bestimmen, die sich bei verschiedenen Temperaturen im Wasser lösen. Mit Hilfe dieses Apparates haben Bunsen, Carius u. v. a. die Löslichkeit verschiedener Gase in Wasser, in Weingeist uud einigen anderen Flüssigkeiten bestimmt. Ist z. B. auf diese Weise gefunden worden, dass n Cubikcentimeter Wasser, bei dem Druck h und der Temperatur t, m Cubikcentimeter eines gegebenen Gases, gemessen bei 0° und 760 mm Druck, lösen, so ist der **Löslichkeitskoëffizient** in 1 Vol. Wasser für die Temperatur t gleich $\frac{m}{n} \cdot \frac{760}{h}$.

Diese Formel ist leicht zu verstehen, wenn man festhält, dass der Löslichkeitskoëffizient eines Gases dasjenige bei 0° und 760 mm Druck gemessene, Volum desselben ist, welches bei 760 mm von 1 Volum Flüssigkeit gelöst wird. Wenn n cbcm Wasser m cbcm Gas absorbirt haben, so absorbirt 1 cbcm Wasser $\frac{m}{n}$ cbcm Gas; Wenn 1 cbcm Wasser bei h mm Druck $\frac{m}{n}$ cbcm Gas absorbirt, so muss nach dem Gesetze der Abhängigkeit der Löslichkeit von dem Drucke bei 760 mm ein solches Volum absorbirt werden, das sich zu $\frac{m}{n}$ verhält, wie 760 zu h. — Es sei noch daran erinnert, dass bei Bestimmung des Volums des ungelöst gebliebenen Gases die Feuchtigkeit desselben zu berücksichtigen ist (s. Anm. 1).

In der folgenden Tabelle geben wir die Mengen einiger Körper in Grammen, welche 100 g. Wasser sättigen, d. h. die Löslichkeitskoëffizienten dem Gewichte nach, für drei verschiedene Temperaturen:

		Bei 0°.	Bei 20°.	Bei 100°.
Gase.	Sauerstoff O^2	$^6/_{1000}$	$^4/_{1000}$	—
	Kohlensäuregas CO^2	$^{35}/_{100}$	$^{18}/_{100}$	—
	Ammoniak NH^3	90,0	51,8	7,3
Flüssigkeiten.	Phenol C^6H^6O	4,9	5,2	∞
	Amylalkohol $C^5H^{12}O$	4,4	2,9	—
	Schwefelsäure H^2SO^4	∞	∞	∞

Fluss- und Meeresufern, Pflanzen und Thieren und den verschiedensten Produkten menschlicher Thätigkeit unmöglich [22]).

Die in Wasser leicht löslichen Körper besitzen eine gewisse Aehnlichkeit mit demselben. Salz und Zucker erinnern in vielen äusseren Merkmalen an Eis. Metalle, die von dem Wasser wesentlich abweichende Eigenschaften besitzen, sind darin auch unlöslich, wol aber lösen sie sich gegenseitig in geschmolzenem Zustande und bilden Legirungen; ebenso sind brennbare ölige Stoffe in einander löslich (wie z. B. Talg in Petroleum oder Olivenöl) und unlöslich in Wasser. Man ersieht hieraus, dass die **Aehnlichkeit der Körper, welche Lösungen geben,** beim Lösen eine gewisse Rolle

---

Feste Körper.	Gyps $CaSO^4 2H^2O$	$^1/_5$	$^1/_4$	$^1/_5$
	Alaun $AlKS^2O^8$ $12H^2O$	3,3	15,4	357,5
	Glaubersalz (wasserfrei) Na^2SO^4 . . .	4,5	20	43
	Kochsalz NaCl	35,7	36,0	39,7
	Salpeter KNO^3	13,3	31,7	246,0

Manchmal ist die Löslichkeit so gering, dass sie gleich Null gesetzt werden kann. Solche Fälle sind zahlreich bei festen, wie flüssigen Körpern; auch Gase, wie z. B. Sauerstoff, lösen sich zwar im Wasser, aber die gelöste Gewichtsmenge ist so gering, dass sie ausser Acht gelassen werden könnte, wenn nicht selbst diese so geringe Löslichkeit des Sauerstoffs eine sehr grosse Rolle in der Natur spielte (Fische athmen diesen im Wasser gelösten Sauerstoff) und wenn das geringe Gewicht des Gases sich nicht so leicht seinem Volum nach messen liesse. Das Zeichen ∞ bei der Schwefelsäure bedeutet, dass dieselbe mit dem Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist. Auch viele andere Flüssigkeiten mischen sich in allen Verhältnissen mit Wasser, darunter bekanntlich auch der Weingeist (Alkohol); ein Gemisch von 50 Th. wasserfreien (absoluten) Alkohols mit 100 Gewichtstheilen Wasser bildet den gewöhnlichen Branntwein.

22) Wie es Körper gibt, welche bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht (chemisch) zersetzen, und auch Körpern, welche bei dieser Temperatur sich nicht verflüchtigen (z. B. Holz, Gold, die bei höherer Temperatur allerdings sich zersetzen resp. verflüchtigen), — so muss auch die Existenz solcher Körper zugegeben werden, welche im Wasser, ohne mehr oder weniger tiefgehende Veränderung, sich nicht lösen. Quecksilber ist bei gewöhnlicher Temperatur theilweise flüchtig, aber es ist kein Grund zur Annahme vorhanden, dass dasselbe, ebenso wenig wie andere Metalle, sich in Wasser, Weingeist u. dgl. Flüssigkeiten lösen könnte. Das Quecksilber bildet aber Lösungen, indem es seinerseits andere Metalle aufzulösen vermag. Andererseits gibt es in der Natur eine Menge von Körpern, welche im Wasser sich in so unbedeutender Menge lösen, dass sie praktisch so gut wie unlöslich sind (z. B. schwefelsaures Baryum). Um nun den allgemeinen Plan zu erfassen, nach welchem die Zustandsänderungen der Stoffe (chemisch verbundener, gelöster, fester, flüssiger, gasförmiger) sich gestalten, wäre es gerade da, wo die Zersetzbarkeit, Flüchtigkeit, Löslichkeit sich Null nähern, von grösster Wichtigkeit zwischen sehr kleinen Werthen und denen, welche gleich Null sind, zu unterscheiden. Bei dem gegenwärtigen Zustand unseres Wissens und unserer Untersuchungsmethoden konnten aber diese Fragen noch nicht in Angriff genommen worden. — Es muss schliesslich noch bemerkt werden, dass das Wasser sehr viele Substanzen zwar nicht löst, aber auf dieselben chemisch einwirkt, wobei lösliche Produkte entstehen. So z. B. werden Glas und viele Gesteinsarten (besonders in Pulverform) vom Wasser chemisch verändert, sind aber in demselben unlöslich.

spielt. Da ferner die wässerigen und auch alle anderen Lösungen Flüssigkeiten sind, so ist mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass feste und gasförmige Körper, wenn sie sich lösen, eine physikaliche Veränderung erleiden und in den flüssigen Zustand übergehen müssen. Diese Annahme erklärt viele Eigenthümlichkeiten des Lösungsprozesses, so namentlich die Veränderung der Löslichkeit mit der Temperatur und die Ausscheidung oder Aufnahme von Wärme bei der Bildung von Lösungen.

Die Löslichkeit, d. h. die Menge eines Körpers, welche zur Sättigung des Lösungsmittels erforderlich ist, **ändert sich mit der Temperatur** und zwar so, dass in der Regel für feste Körper die Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt, für Gase dagegen abnimmt. In der That nähern sich die festen Körper beim Erwärmen, die Gase beim Abkühlen dem flüssigen Zustande [23]). Die Aenderungen der Löslichkeit mit der Temperatur werden häufig graphisch dargestellt, indem man die Temperaturen auf der (horizontalen) Abscissenaxe aufträgt und an den entsprechenden Punkten Senkrechte (Ordinaten) errichtet, deren Länge dann die Löslichkeit für die betreffende Temperatur ausdrückt, z. B. in der Weise, dass je ein Gewichtstheil des Salzes auf 100 Thle Wasser einem Millimeter entspricht. Durch Verbinden der Endpunkte dieser Senkrechten erhält man dann Curven, welche die Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen zum Ausdruck bringen. Für feste Körper erhält man meistens ansteigende Curven, d. h. solche, die mit der Zunahme der Temperatur sich von der Horizontalen immer mehr entfernen. Die Neigung der Curven zeigt die Schnelligkeit an, mit welcher die Löslichkeit mit der Temperatur-Zunahme wächst. Sind einige Punkte einer solchen Curve festgestellt, also die Löslichkeit bei den entsprechenden bestimmten Temperaturen gefunden worden, so kann aus der Neigung und Form der erhaltenen Curve unmittelbar auf die Löslichkeit bei den zwischenliegenden Temperaturen geschlossen und folglich auch das empirische Gesetz der Löslichkeit erkannt werden [24]). Die Löslichkeit eini-

---

23) Beilby (1883) führte Versuche mit Paraffin aus. Ein Kubikdecimeter desselben wog bei 21° 874 Gramm, das Gewicht desselben Volums flüssigen Paraffins war bei der Schmelztemperatur 38° = 783 g, bei 49° = 775 g, bei 60° = 767 g; demnach müsste ein Liter flüssiges Paraffin bei 21° (wenn es bei dieser Temperatur flüssig bliebe) 795,4 g wiegen. Es stellte sich nun heraus, dass beim Lösen von festem Paraffin in Schmieröl bei 21°, 795,6 g desselben (bei 21°) das Volum eines Liters einnehmen. Beilby schloss daraus, dass die Lösung flüssiges Paraffin enthält.

24) Gay-Lussac war der erste, der die Löslichkeit graphisch (durch Kurven) darstellte; er nahm nach der damals allgemein herrschenden Ansicht an, dass eine die Enden der Ordinaten verbindende Kurve ein vollständiges Bild der Löslichkeitsänderungen mit der Temperatur gebe. Gegenwärtig spricht vieles gegen die Richtigkeit dieser Annahme: es kann nämlich keinem Zweifel unterliegen, dass

ger Salze, z. B. des Kochsalzes, verändert sich mit der Temperatur nur unbedeutend. Für andere Körper findet mit der Temperatur eine gleichmässige Zunahme statt: es verlangen z. B. 100 Thle Wasser zur Sättigung bei 0° 29,2 Th. Chlorkalium, bei 20° — 34,7, bei 40° —

die Kurven an gewissen Punkten gebrochen sind (das Beispiel des Na^2SO^4 wird später betrachtet werden) und möglicherweise bedingen die bestimmten Verbindungen der sich lösenden Körper mit dem Wasser, indem sie sich in gewissen Temperaturgrenzen zersetzen, öfter als man annimmt, solche Unterbrechungen der Löslichkeitskurven; es ist sogar leicht möglich, dass die Löslichkeit, wenn nicht immer, so doch sehr häufig, in Wirklichkeit nicht durch eine kontinuirliche Kurve, sondern durch eine Anzahl von Geraden oder eine gebrochene Linie auszudrücken ist. Die Löslichkeit des salpetersauren Natriums $NaNO^3$ in 100 Th. Wasser beträgt nach Ditte:

0°	4°	10°	15°	21°	29°	36°	51°	68°
66,7	71,0	76,3	80,6	85,7	92,9	99,4	113,6	125,1.

Diese Daten lassen sich meiner Ansicht nach (1881) mit einer den Versuchen vollkommen genügenden Genauigkeit durch die Gleichung einer Geraden 67,5 + 0,87 t ausdrücken. Die Löslichkeit bei 0° entspricht genau der Zusammensetzung der bestimmten chemischen Verbindung $NaNO^3 7H^2O$. Die Versuche von Ditte zeigen ferner, dass die bei 0° bis — 15°,7 gesättigten Lösungen dieselbe Zusammensetzung besitzen und dass bei dieser letzteren Temperatur die Lösung vollständig, als ein homogenes Ganze, erstarrt. Die Lösung $NaNO^3 7H^2O$ scheidet zwischen 0° und — 15°,7 weder Eis noch Salz aus. Diese Ergebnisse der von Ditte ausgeführten Bestimmungen beweisen also: erstens, dass die Löslichkeit des $NaNO^3$ durch eine gebrochene Linie ausgedrückt wird, und bestätigen, zweitens, die von mir schon seit lange vertretene Ansicht, dass wir in den Lösungen bestimmte chemische Verbindungan im Zustande der Dissoziation vor uns haben. In jüngster Zeit hat Étard (1888) dasselbe Verhalten bei vielen schwefelsauren Salzen gefunden (Brandes wies schon 1830 nach, dass bei dem $MnSO^4$ gegen 100° die Löslichkeit sich verringert). In Gewichtsprozenten (auf 100 Th. Lösung, nicht Wasser bezogen), ist die zur Sättigung erforderliche Menge schwefelsauren Eisens $FeSO^4$, zwischen — 2° und +65° = 13,5 + 0,3784 t, also die Löslichkeit nimmt hier mit der Temperatur zu; von 65° bis 98° bleibt sie unverändert (nach Brandes soll sie bei diesen Temperaturen zunehmen, ein Widerspruch, der noch aufzuklären ist), von 98° bis 150° nimmt sie ab = 104,35 — 0,6685 t. Es muss hiernach bei 156° die Löslichkeit = 0 werden, was der Versuch auch bestätigt. Ich bemerke meinerseits noch, dass nach der Formel von Étard die Löslichkeit bei 65° 38,1% und bei 92° 38,8% beträgt und dass dieser maximale Gehalt an Salz in der Lösung sehr nahe der Formel $FeSO^4 14H^2O$ entspricht, welche 37,6% verlangt. Wir können hier also, wie beim $NaNO^3$, die Bildung einer bestimmten Verbindung annehmen. Aus dem Gesagten ist zu ersehen, dass die auf die Löslichkeit sich beziehenden Daten einer neuen Bearbeitung bedürfen, wobei erstens die ganze Löslichkeitsskala im Auge zu behalten ist — von den als Ganzes erstarrenden Lösungen (den Kryohydraten, von denen später die Rede sein wird) an bis zur vollständigen Ausscheidung des Salzes aus der Lösung. wenn dies überhaupt bei Temperaturerhöhung stattfindet (bei $MnSO^4$ und $CdSO^4$ ist die Ausscheidung nach Etard vollständig), oder bis zum Eintritt einer beständigen Löslichkeit (für K^2SO^4 ist nach Etard die Löslichkeit bei 163° bis 220° konstant und = 24,9%); zweitens wäre hierbei die Anwendbarkeit der Vorstellung von der Existenz bestimmter chemischer Verbindungen in den Lösungen auf konstante und variirende Lösungen (solche in denen die maximale Löslichkeit erreicht ist, und solche, wo dieselbe sich noch verändert) zu prüfen. Von dieser Seite betrachtet, bietet der Lösungsprozess ein neues ganz spezielles Interesse.

40,2, bei 60° — 45,7; die Löslichkeit nimmt für je 10° um 2,75 Gewichtstheile dieses Salzes zu, sie kann also durch die Gleichung einer Geraden ausgedrückt werden: $\alpha = 29,2 + 0,275\ t$, wobei α die Löslichkeit bei t^0 bedeutet. Für andere Salze sind die Gleichungen komplizirter: für Salpeter z. B. $\alpha = 13,3 + 0,574\ t + 0,01717\ t^2 + 0,0000036\ t^3$, wonach bei $t = 0^0$, $\alpha = 13,3$, bei $t = 10^0$, $\alpha = 20,8$ und bei 100^0 $\alpha = 246,0$ ist.

Die Löslichkeits-Curven ermöglichen es im voraus zu bestimmen, wie viel Salz ausgeschieden werden wird, wenn eine bei gegebener Temperatur gesättigte Lösung bis auf einen bestimmten Grad abgekühlt wird. Hat man z. B. 200 Th. einer bei 60° gesättigten Chlorkaliumlösung und soll bestimmt werden, wie viel Salz sich beim Abkühlen auf 0° ausscheidet, wenn die Löslichkeit bei 60° = 45,7 und bei 0° = 29,2 ist, so rechnet man folgendermassen: bei 60° enthält die gesättigte Lösung auf 100 Th. Wasser 45,7 Th. Chlorkalium, es kommen also auf 145,7 Th. Lösung 45,7 oder auf 200 Th. derselben 62,7 Th. Salz. In den 200 Th. Lösung sind 137,3 Th. Wasser enthalten, welche bei 0° nur 40,1 Th. Chlorkalium in Lösung behalten können; es müssen sich also 62,7 — 40,1 oder 22,6 Th. Salz ausscheiden.

Die mit der Zu- und Abnahme der Temperatur sich verschieden ändernde Löslichkeit benutzt man sehr häufig, namentlich in der Technik, um Salze aus ihren Gemischen zu trennen. Aus dem (in Stassfurt vorkommenden) Gemisch von Chorkalium und Chlornatrium z. B. trennt man diese beiden Salze in der Weise, dass man ihre gesättigte Lösung abwechselnd zum Sieden erhitzt (eindampft) und wieder abkühlt. Beim Abnehmen der Menge des Wassers durch das Verdampfen scheidet sich Chlornatrium, beim Abkühlen der Lösung dagegen Chlorkalium aus; denn die Löslichkeit dieses letztern nimmt mit fallender Temperatur bedeutend ab, während die des Chlornatriums fast dieselbe bleibt. Ebenso werden Salpeter, Zucker und viele andere lösliche Substanzen von ihren Beimengungen gereinigt.

Obgleich in der Mehrzahl der Fälle die Löslichkeit fester Körper mit der Temperatur wächst, gibt es, analog dem abweichenden Verhalten gewisser Körper, deren Volum beim Erwärmen zunimmt (z. B. das des Wassers zwischen 0° und 4°), doch auch eine Anzahl fester Stoffe, deren Löslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Ein historisch besonders lehrreiches Beispiel dafür sehen wir in dem Glaubersalz oder schwefelsauren Natrium. In 100 Th. Wasser lösen sich von dem geglühten (kein Krystallisationswasser enthaltenden) Salze bei 0° — 5, bei 20° — 20, bei 33° über 50 Th.; innerhalb dieser Temperaturgrenzen wächst also die Löslichkeit, wie bei fast allen andern Salzen, mit der Temperatur; von 33° aber beginnt sie plötzlich zu fallen, bei 40° lösen sich schon weniger als 50 Th. Salz, bei 60° nur 45, bei 100° etwa 43 Th. in 100 Th.

Wasser. Dieses Verhalten hängt damit zusammen, dass 1tens das schwefelsaure Natrium, wie weiter unten gezeigt werden soll, verschiedene Verbindungen mit Wasser eingeht, 2tens dass bei 33° die sich bei niedrigeren Temperaturen bildende Verbindung $Na^2SO^4 + 10H^2O$ schmilzt und 3tens dass beim Verdampfen der Lösung bei einer über 33° liegenden Temperatur sich nur das wasserfreie Salz Na^2SO^4 ausscheidet. Dieses Beispiel zeigt, wie komplizirt im Grunde der auf den ersten Blick so einfache Lösungsprozess ist, — ein Schluss, den ein genaueres Studium der Lösungen vollkommen bestätigt. Betrachten wir z. B. die **Lösungswärme**: wenn das Lösen ausschliesslich in einer Veränderung des Aggregatzustandes bestände, so müsste beim Lösen von Gasen gerade so viel Wärme entwickelt und beim Lösen von festen Körpern genau so viel Wärme aufgenommen werden, als dem Uebergang aus dem gasförmigen oder festen Zustande in den flüssigen entspricht; in Wirklichkeit aber wird immer eine grössere Wärmemenge frei, denn es geht dabei eine chemische Vereinigung unter Wärmeentwickelung vor sich. 17 Gramm Ammoniak (Formel NH^3) entwickeln beim Uebergange aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand 4400 Wärmeeinheiten (latente Wärme), d. h. eine Wärmemenge, die 4400 Gramm Wasser um 1° erwärmt. Dieselbe Menge Ammoniakgas aber gibt beim Lösen in einem Ueberschuss von Wasser die doppelte Wärmemenge, 8800 Einheiten; ein Beweis, dass die Vereinigung von Ammoniak mit Wasser unter Ausscheidung von 4400 Wärmeeinheiten verläuft. Dabei ist zu beachten, dass der grösste Theil dieser Wärme schon bei der Auflösung des Ammoniaks in kleinen Mengen von Wasser freigesetzt wird; 17 g. entwickeln beim Lösen in 18 g. Wasser (entsprechend der Formel H^2O) 7535 Wärmeeinheiten, so dass die Bildung der Lösung $NH^3 + H^2O$, abgesehen von der Aggregatzustandsänderung, 3135 Wärmeeinheiten liefert. Da beim Lösen von Gasen die Wärmetönungen der beiden Prozesse — der Verflüssigung (physikalischen Zustandsänderung) und der chemischen Vereinigung mit Wasser positiv (+) sind, so findet beim Lösen von Gasen stets Erwärmung statt. Beim Lösen von festen Körpern dagegen findet der Uebergang in den flüssigen Zustand unter Wärmeaufnahme statt (die Wärmetönung ist negativ, —), während durch die chemische Vereinigung mit dem Wasser Wärme entwickelt (+) wird; es kann also je nach Umständen entweder Abkühlung erfolgen, wenn die positive Wärmetönung (des chemischen Vorgangs) geringer ist, als die negative (des physikalischen Vorgangs), oder, umgekehrt, Wärme ausgeschieden werden. Die Beobachtung bestätigt dies: 124 g. thioschwefelsaures Natrium (das Hyposulfit der Photographen) $Na^2S^2O^35H^2O$ nehmen beim Schmelzen (bei 48°) 9700 Wärmeeinheiten auf, dagegen beim Lösen in viel Wasser (bei gewöhnlicher

Temperatur) nur 5700 Wärmeeinheiten; trotzdem also beim Lösen dieses Salzes Abkühlung eintritt, geht die chemische Vereinigung desselben mit Wasser unter Wärmeausscheidung vor sich (von etwa + 4000 Wärmeeinheiten)[25]). In sehr vielen Fällen findet aber beim Lösen

---

25) Die latente Schmelzwärme wird bei der Schmelztemperatur bestimmt, die Lösung findet aber bei gewöhnlicher Temperatur statt und es ist anzunehmen, dass die latente Schmelzwärme, ebenso wie die latente Verdampfungswärme, mit der Temperatur sich verändert (Anm. 11). Ausserdem findet bei der Lösung Disgregation der Partikel des Lösungsmittels und des sich lösenden Körpers (Lockerung ihres Zusammenhangs) statt, ein Vorgang, der in mechanischer Hinsicht der Verdampfung gleichzustellen ist und mithin viel Wärme verbrauchen muss. Nach Person muss also die bei der Lösung eines festen Körpers zum Vorschein kommende Wärme aus drei Theilen zusammengesetzt gedacht werden: 1) einem positiven — durch die stattfindende chemische Vereinigung, 2) einem negativen — durch den Uebergang in den flüssigen Zustand und 3) einem ebenfalls negativen — durch die Disgregation bedingten. Bei der Lösung von Flüssigkeiten in einander fällt der zweite Theil fort und es findet, wenn die Verbindungswärme grösser ist, als die zur Disgregation verbrauchte, — Erwärmung und bei umgekehrtem Verhältniss, — Abkühlung statt. In der That wird bei der gegenseitigen Lösung vieler Flüssigkeiten, wie Schwefelsäure, Weingeist und anderen Wärme entwickelt, während z. B. bei der Lösung von Chloroform in Schwefelkohlenstoff (Bussy und Buignet) oder von Phenol (und auch Anilin) in Wasser (Alexejew) Wärme absorbirt wird. Bei der Lösung geringer Mengen Wassers in Essigsäure (Abaschew), Blausäure (Bussy und Buignet) und Amylalkohol (Alexejew) findet Abkühlung und, umgekehrt, beim Lösen dieser Flüssigkeiten in Wasser (d. h. bei einem Ueberschuss von Wasser) — Erwärmung statt.

Die vollständigsten, aber immerhin noch zu einer endgiltigen Entscheidung der Frage nicht hinreichenden Daten in Betreff der Lösung von Flüssigkeiten in einander hat W. Alexejew geliefert (1883—1885). Er wies nach, dass zwei Flüssigkeiten, die sich gegenseitig lösen, bei einer bestimmten Temperatur mit einander in allen Verhältnissen mischbar sind. So z. B. ist die Löslichkeit von Wasser in Phenol C^6H^6O und von Phenol in Wasser unterhalb 70° begrenzt, oberhalb dieser Temperatur aber lassen sich diese beiden Flüssigkeiten in allen Verhältnissen mit einander klar mischen. Es ergibt sich das aus der folgender Zahlenreihe, wo p den Prozentgehalt an Phenol ausdrückt und t die Temperatur, bei welcher die Lösung trübe wird, d. h. Sättigung eintritt:

p =	7,12	10.20	15,31	26,15	28,55	36,70
t =	1°	45°	60°	67°	67°	67°
p =	48,86	61,15	71,97			
t =	65°	53°	20°.			

Dasselbe wird auch beim Lösen von Benzol, Anilin u. a. in geschmolzenem Schwefel beobachtet. Für Lösungen von sekundärem Butylalkohol in Wasser fand Alexejew in der Nähe von 107° eine ebensolche unbegrenzte Mischbarkeit; bei niedrigeren Temperaturen dagegen ist die Löslichkeit eine begrenzte. Ferner zeigte es sich, dass bei 50°—70° ein Minimum der Löslichkeit eintritt, sowol für den Alkohol im Wasser, als auch umgekehrt, und dass endlich bei 5° für beide Arten von Lösungen (Butylalkohol in Wasser und Wasser in diesem Alkohol) neue Veränderungen der Löslichkeit auftreten, so dass eine bei 5°—40° gesättigte Lösung bei 60° trübe wird. Bei der Lösung von Flüssigkeiten in einander konstatirte Alexejew weit häufiger, als dies vor ihm angenommen wurde, eine Erniedrigung der Temperatur (Wärmeabsorption), beobachtete aber keine Abnahme der Wärmekapazität (im Vergleich zu der für das Gemisch berechneten).

von festen Körpern in Wasser, ungeachtet des Ueberganges derselben in den flüssigen Zustand, Wärmeentwickelung statt; ein Beweis, dass die bei der Vereinigung mit Wasser entwickelte Wärmemenge (+) nicht nur sehr bedeutend, sondern auch grösser ist, als diejenige, welche beim Uebergange in den flüssigen Zustand verbraucht wird (—). So z.B. findet beim Lösen von Chlorcalcium $CaCl^2$, schwefelsaurem Magnesium $MgSO^4$ und vielen anderen Salzen Erwärmung statt; 60 Grm. dieses letzteren Salzes entwickeln etwa 10000 Wärmeeinheiten. Es findet demnach beim Lösen fester Körper entweder Abkühlung [26]) oder Erwärmung [27]) statt, je nach der Verschie-

Was übrigens seine Behauptung (im Sinne einer mechanischen und nicht einer chemischen Auffassung der Lösungen) betrifft, dass in den Lösungen der Aggregatzustand des gelösten Körpers beibehalten werde (derselbe also als Gas, Flüssigkeit oder fester Körper in der Lösung sich befinde), so scheint mir dieselbe höchst zweifelhaft, schon aus dem Grunde, weil sie zu der Annahme zwingen würde, dass im flüssigen Wasser und im Wasserdampf das aus denselben entstehende Eis als solches vorhanden sei. Alexejew geht hierbei von der unbegründeten, obgleich von vielen angenommenen, Hypothese aus, dass in den verschiedenen Aggregatzuständen die Grösse (das Gewicht) der Molekeln eines und desselben Stoffes eine sehr verschiedene sei. Heutzutage wird aber durch Gefrierenlassen von Lösungen, d. h. bei niedrigen Temperaturen das Gewicht von gasförmigen Molekeln (siehe unten) bestimmt und es muss daher in den Lösungen entweder die Anwesenheit gasförmiger Molekeln oder flüssiger, letztere aber von gleicher Masse wie die ersteren, angenommen werden. Diese Annahme scheint die einfachere und richtigere zu sein.

Aus dem oben Gesagten ersieht man, dass selbst in dem relativ einfachen Lösungsvorgange es unmöglich ist, die Wärmemenge, welche bei der Verbindung ausschliesslich unter dem Einflusse chemischer Kräfte entwickelt wird, zu berechnen, m. a. W. dass es unmöglich ist, den chemischen Vorgang von dem physikalischen und mechanischen zu sondern.

26) Die bei der Lösung von festen Körpern (ebenso wie bei der Ausdehnung von Gasen oder bei der Verdampfung von Flüssigkeiten) stattfindende Abkühlung wird zur **künstlichen Erzeugung von Kälte** benutzt; sehr häufig bedient man sich dazu des salpetersauren Ammonium's NH^4NO^3, welches beim Lösen in Wasser auf je einen Gewichtstheil gegen 77 Wärmeeinheiten absorbirt; durch Verdampfen der Lösung kann man das Salz wieder in festem Zustande erhalten. Auf demselben Prinzip beruht auch die Anwendung der sogen. **Kältemischungen** zur Erzeugung von niedrigen Temperaturen (ohne Druckveränderung oder Erhitzung, welche bei anderen Methoden der Kälteerzeugung zu Hilfe genommen werden müssen). Solche Mischungen enthalten gewohnlich Schnee oder gestossenes Eis, deren latente Schmelzwärme hierbei utilisirt wird. In den Laboratorien wird am häufigsten ein Gemisch von 3 Th. Schnee und 1 Th. gewöhnlichen Kochsalzes benutzt; dasselbe gibt eine Temperaturerniedrigung von 0° auf — 21° C. Eine stärkere Abkühlung erhält man beim Lösen von Rhodankalium KCNS in Wasser ($^3/_4$ des Gewichtes des Salzes). Durch Vermischen von 10 Theilen krystallisirten Chlorcalciums $CaCl^2 . 6H^2O$ mit 7 Th. Schnee kann man ein Fallen der Temperatur von 0° auf — 55° bewirken.

27) Die Wärme, welche bei der Bildung von einigen Lösungen oder sogar bei der Verdünnung derselben freigesetzt wird, kann ebenfalls praktisch verwerthet werden. So z. B. entwickelt das Aetznatron NaHO beim Lösen in Wasser oder auch beim Verdünnen seiner konzentrirten Lösungen eine so bedeutende Wärme-

denheit der dabei in Wirkung tretenden Affinitäten. Ist die Affinität des sich lösenden Körpers zum Wasser bedeutend, d. h. wird das Wasser aus der entstehenden Lösung nur schwer und erst bei höherer Temperatur ausgeschieden (solche Substanzen ziehen in festem Zustande schon aus der Atmosphäre Wasser an), so findet während des Lösens, ebenso, wie bei vielen directen Vereinigungsreaktionen, Entwickelung von Wärme statt und es tritt daher bedeutende Erwärmung ein. Als Beispiele solcher Lösungsvorgänge, können die Lösung von Schwefelsäure (Vitriolöl H^2SO^4), von Aetznatron (NaHO) u. a. Stoffen in Wasser dienen [28]).

Der Lösungsprozess ist eine umkehrbare Reaktion, denn nach Ent-

---

menge, dass es als Ersatz von Heizmaterial benutzt werden kann. In einen Dampfkessel dessen Wasser vorläufig zum Sieden erhitzt wird, bringt man einen anderen, Kessel, der Aetznatron enthält, und lässt den aus den Cylindern entweichenden Dampf in diesen letzteren Kessel eintreten; die dadurch bewirkte Erhitzung genügt um das Wasser im grossen Kessel längere Zeit ohne Heizung im Sieden zu erhalten. Norton hat dieses Prinzip in seinen rauchfreien Strassenlokomotiven angewandt.

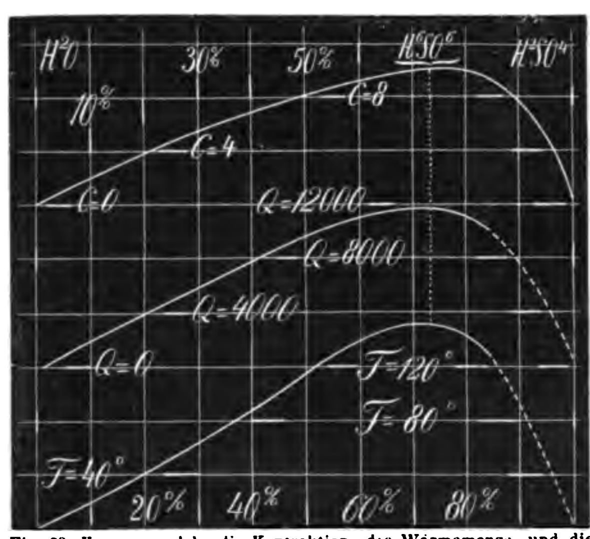


Fig. 28. Kurven, welche die Kontraktion, die Wärmemenge und die Temperaturzunahme, ausdrücken, die beim Vermischen von Schwefelsäure mit Wasser beobachtet werden. Auf der Abscissenaxe sind die Gewichtsprocente Schwefelsäure aufgetragen.

28) Auf der beigegebenen Zeichnung (Fig. 28) stellt die untere Kurve die Temperaturen dar, welche beim Vermischen von Schwefelsäuremonohydrat H^2SO^4 mit verschiedenen Mengen Wassers entstehen; die relativen Mengen der Schwefelsäure sind in Gewichtsprozenten auf der horizontalen Axe aufgetragen. Die höchste Temperatursteigerung geht bis 149°. Diese Temperatur entspricht auch der maximalen Wärmeentwickelung für ein bestimmtes Volum der entstehenden Lösung (100 cbcm); die entsprechenden Wärmemengen sind durch die mittlere Kurve veranschaulicht. Die obere Kurve drückt die Kontraktion, ebenfalls für 100 Volume, der entstehenden Lösung aus. Es entspricht die grösste Kontraktion, ebenso wie die grösste Temperaturerhöhung der Bildung des Trihydrates $H^2SO^42H^2O$ (= 73,1% H^2SO^4). Wahrscheinlich zeigen auch andere Lösungen ein ähnliches Verhalten, obgleich alle diese Erscheinungen (Kontraktion, Wärmeentwickelung und Temperaturerhöhung) höchst komplizirt sind und von vielen anderweitigen Faktoren beeinflusst werden. Das eben angeführte Beispiel zeigt aber, dass vor der chemischen Anziehung, besonders da, wo sie so bedeutend ist, wie zwischen H^2SO^4 und H^2O, alle übrigen Einflüsse in den Hintergrund treten.

fernung des Wassers kann der zum Lösen genommene Körper zurück erhalten werden. Dabei ist aber nicht ausser Acht zu lassen, dass die Entfernung des zum Lösen dienenden Wassers nicht immer mit gleicher Leichtigkeit geschieht, da die chemische Affinität des Wassers zu den sich lösenden Körpern verschieden ist. Erwärmt man z. B. eine Lösung von Schwefelsäure, die mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist, so ist, je nach Umständen, eine verschiedene Temperatur zur Entfernung des Wassers nöthig. Enthält die Lösung viel Wasser, so verflüchtigt es sich schon bei nicht viel über 100° liegenden Temperaturen, ist dagegen der Wassergehalt der Mischung gering, so kann sich das Verhältniss zwischen Säure und Wasser so gestalten, dass letzteres bei 120°, 150°, 200°, ja sogar noch bei 300° von der Säure zurückgehalten wird. Dieser Rest von Wasser ist offenbar an die Säure stärker gebunden, als das übrige, sich verflüchtigende Wasser. Die Kraft, welche in den Lösungen zum Vorschein kommt, besitzt folglich eine sehr verschiedene Intensität: von schwachen Bindungen, bei welchen die Eigenschaften des Wassers, z. B. seine Fähigkeit zu verdampfen, sich nur ganz unbedeutend ändern, allmählich übergehend zu den Fällen, wo zwischen dem Wasser und dem in ihm gelösten oder mit ihm chemisch verbundenen Körper eine so starke Anziehung besteht, dass sie selbst bei relativ hohen Temperaturen nicht aufgehoben wird. Die Erscheinungen der Zersetzung von Lösungen, wobei ein Ausscheiden des Wassers oder des darin gelösten Körpers stattfindet, sind von grösster Bedeutung und werden wir dieselben weiter unten näher betrachten, müssen aber vorher einige Eigenthümlichkeiten der Lösungserscheinungen bei Gasen und festen Körpern kennen lernen.

Die Löslichkeit der Gase wird gewöhnlich in Gasvolumen (bei 0° und 760 mm. Druck), bezogen auf 100 Volume Wasser, ausgedrückt [29]). Sie verändert sich nicht nur mit der Natur des Gases

29) Ein bei dem Drucke von h mm Quecksilber (bei 0°) und der Temperatur t° C. gemessenes Gasvolum v, wird bei 0° und 760 mm Druck nach den Gesetzen von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac ein Volum einnehmen, das gleich ist dem Produkt von v multiplizirt mit 760, dividirt durch das Produkt von h mal f + α t, wobei α der Ausdehungskoëffizient der Gase = 0,00367 ist. Das Gewicht eines Gases wird gefunden, indem man das Volum, bei 0° nnd 760 mm Druck, mit der Dichte des Gases in Bezug auf Luft und dem Gewicht der Volumeinheit Luft bei 0° und 760 mm Druck multiplizirt; das Gewicht eines Liters Luft unter den angegebenen Bedingungen beträgt 1,293 Gramm. Ist die Dichte des Gases in Bezug auf Wasserstoff gegeben, so findet man durch Division derselben durch 14,4 die Dichte in Bezug auf Luft. Ist ein mit Wasserdampf gesättigtes Gas gemessen, so wird das entsprechende Volum trocknen Gases nach den in Anmerkung 1 gegebenen Regeln gefunden. Ist der Druck durch eine Quecksilbersäule von der Temperatur t gemessen, so berechnet man die entsprechende Quecksilberhöhe bei 0°, indem man die gefundene Höhe durch 1 + 0,00018 t dividirt. Wenn das Gas sich in einem Rohre über einer Flüssigkeit befindet, deren Höhe H und



(und des Lösungsmittels) und der Temperatur, sondern auch mit dem Drucke, da das Volum der Gase selbst sich mit dem Drucke bedeutend verändert. Wie a priori zu erwarten, wird hierbei folgendes beobachtet: 1) Gase, die sich leicht verflüssigen (durch Abkühlung und Druck), sind löslicher, als die sich schwer verflüssigenden. So z. B. lösen sich in 100 Vol. Wasser bei 0° und 760 mm. nur 2 Vol. Stickstoff und Wasserstoff, 4 Vol. Sauerstoff, 3 Vol. Kohlenoxyd u. s. w., da sie zu den Gasen gehören, welche sich nur schwer verflüssigen; dagegen lösen sich vom Kohlensäuregas 180, Stickoxydul 130, Schwefelwasserstoff 437 Vol., weil dieselben Gase sind, die sich leicht verflüssigen. 2) Beim Erwärmen nimmt die Löslichkeit eines Gases, wie aus dem Vorhergehenden leicht zu ersehen, ab, da die Elastizität des Gases grösser wird und es sich von dem Zustande, in dem die Verflüssigung stattfinden kann, entfernt. So z. B. lösen bei 0° 100 Vol. Wasser 2,5 Vol. Luft, bei 20° nur 1,7 Vol. Dadurch erklärt es sich, dass kaltes Wassr, in einen warmen Raum gebracht, einen Theil der gelösten Gase ausscheidet [30]). 3) Die Menge eines sich lösenden Gases verändert sich proportional dem Drucke. Diese Regel, das **Henry-Dalton'sche Gesetz**, findet bei den Gasen Anwendung, welche in Wasser wenig löslich sind. Im luftleeren Raume scheidet sich demnach ein in Wasser gelöstes Gas vollständig aus; während ein unter erhöhtem Druck mit Gas gesättigtes Wasser bei verringertem Druck nur einen Theil des gelösten Gases wieder abgibt. So z. B. sättigt sich das Wasser vieler Mineralquellen in der Tiefe unter dem bedeutenden Drucke der darüber befindlichen Wassersäule mit Kohlensäuregas, dessen Ueberschuss sich dann beim Austritt an die Erdoberfläche

---

deren Dichte D beträgt, so ist der Druck, gleich dem barometrischen, minus $\frac{HD}{13,59}$ (13,59 ist das spezifische Gewicht des Quecksilbers). Auf die soeben beschriebene Weise wird die **Menge eines Gases** bestimmt und das sich ergebende Volum auf normale Bedingungen reduzirt oder in Gewicht umgerechnet. Bei Manipulationen mit Gasen und Messungen derselben müssen die physikalischen Eigenschaften der Gase und Dämpfe stets im Auge behalten werden und jeder Anfänger sollte sich mit den hierzu nöthigen Berechnungen vollkommen vertraut machen.

30) Bei dem Drucke von einer Atmosphäre absorbiren 100 Volume Wasser folgende Volume verschiedener Gase (bei 0° und 760 mm gemessen):

	1	2	3	4	5
0°	4,11	2,03	1,93	179,7	3,3
10°	3,25	1,61	1,93	118,5	2,6
20°	2,84	1,40	1,93	90,1	2,3

	6	7	8	9	10
0°	130,5	437,1	688,6	5,4	104960
10°	92,0	358,6	513,8	4,4	81280
20°	67,0	290,5	362,2	3,5	65400

1 — Sauerstoff, 2 — Stickstoff, 3 — Wasserstoff, 4 — Kohlensäuregas, 5 — Kohlenoxyd, 6 — Stickoxydul, 7 — Schwefelwasserstoff, 8 — Schwefligsäuregas, 9 — Sumpfgas, 10 — Ammoniak.

unter Schäumen ausscheidet. Auch die moussirenden Weine und Wasser sind unter Druck mit Kohlensäuregas gesättigt, das solange in Lösung bleibt, als die Flüssigkeit sich im geschlossenen Gefässe befindet; beim Entkorken der Flaschen aber, sobald die Flüssigkeit mit der Luft, deren Druck geringer ist, in Berührung kommt, kann ein Theil des Gases bei dem verminderten Druck nicht mehr in Lösung bleiben und scheidet sich bekanntlich in Form von Schaum aus. Es muss übrigens bemerkt werden, dass das Henry-Dalton'sche Gesetz nur annähernd richtig ist, ebenso wie die anderen für die Gase geltenden Gesetze (das Gay-Lussac'sche und Mariotte'sche), denn dieses Gesetz ist der Ausdruck nur eines Theiles einer komplizirten Erscheinung, die Grenze, der diese Erscheinung zustrebt oder das erste Glied der die ganze Erscheinung ausdrückenden Reihe. Die Komplikation wird hier durch den Einfluss des Löslichkeitsgrades und des Affinitätsgrades des Gases zum Wasser herbeigeführt. Die schwer löslichen Gase, z. B. Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, folgen dem Henry-Dalton'schen Gesetz am genauesten. Das Kohlensäuregas weicht schon erheblich von demselben ab, wie aus den Messungen von Wroblewsky (1882), zu ersehen ist: bei 0° und 1 Atm. Druck absorbirt 1 cc Wasser 1,8 cc Kohlensäure, bei 10 Atm. 16 cc (nicht 18, wie nach dem Gesetz von Henry-Dalton zu erwarten wäre), bei 20 Atm. 26,6 cc (statt 36), bei 30 Atm. 33,7 cc [31]). Uebrigens geht aus den Untersuchungen von Setschenoff hervor, dass die Absorption des Kohlensäuregases durch Wasser und selbst durch Salzlösungen, wenn letztere vom Gase nicht chemisch verändert werden und mit demselben keine Verbindung eingehen, bei geringen Druckänderungen und gewöhnlicher Temperatur, annähernd genau dem Henry-Dalton'schen Gesetz folgt, da unter diesen Bedingungen die chemische Bindung zwischen dem Gase und dem Wasser so

31) Diese Zahlen zeigen, dass hier mit der Zunahme des Druckes der Löslichkeitskoëffizient abnimmt, trotzdem das Kohlensäuregas flüssig wird. In der That mischt sich flüssige Kohlensäure nicht mit Wasser und es wird auch bei der Verflüssigungstemperatur keine rasche Zunahme der Löslichkeit beobachtet. Dieses Verhalten beweist erstens, dass die Lösung nicht in einem Flüssigwerden besteht und, zweitens, dass dieselbe durch eine besondere Anziehung zwischen dem Wasser und dem sich lösenden Körper bedingt wird. Wroblewski hielt sich sogar zu der Annahme berechtigt, dass das gelöste Gas die Eigenschaften eines Gases beibehält. Er folgerte dies aus Versuchen, welche bewiesen, dass die Diffusionsgeschwindigkeiten verschiedener Gase im Lösungsmittel den Quadratwurzeln aus ihren Dichten umgekehrt proportional sind, ebenso wie die Bewegungsgeschwindigkeiten der gasförmigen Molekeln (s. Anm. 34). Das Vorhandensein von Affinität zwischen dem Wasser H^2O und dem Kohlensäuregas CO^2 bewies Wroblewski dadurch, dass er bei der (unter Temperaturerniedrigung erfolgenden) Ausdehnung feuchter komprimirter Kohlensäure (unter 10 Atm. bei 0°) eine übrigens sehr unbeständige bestimmte krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung $CO^2 + 8H^2O$ erhielt.



schwach ist, dass ein Zerfallen der Lösung und ein Entweichen von Gas schon bei geringer Abnahme des Druckes stattfindet [32]). Anders ist das Verhältniss, wenn zwischen dem Wasser und dem gelösten Gase eine bedeutende Affinität besteht. Es kann dann der Fall eintreten, dass das Gas selbst im Vacuum nicht vollständig ausgeschieden wird, wie dies nach dem Henry-Dalton'schen Gesetz erwartet werden muss und thatsächlich bei Gasen, welche diesem Gesetze folgen, beobachtet wird. Solche, wie überhaupt leicht lösliche Gase weisen in der That deutliche Abweichungen von dem Henry-Dalton'schen Gesetze auf. Als Beispiele können Ammoniak und Chlorwasserstoff dienen; ersteres wird beim Kochen der Lösung und bei Druckverminderung ausgeschieden, letzteres nicht, aber beide zeigen deutliche Abweichungen von dem erwähnten Gesetze:

Druck in Millimetern Quecksilber:	100 g Wasser lösen bei 0° Ammoniak:	100 g Wasser lösen bei 0° Chlorwasserstoff:
100	28,0 g.	65,7 g.
500	69,2 «	78,2 «
1000	112,6 «	85,6 «
1500	165,6 «	— «

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen, steigt bei einer Zunahme des Druckes um das 10-fache die Löslichkeit des Ammoniaks nur auf das $4^1/_2$-fache.

Es könnten zahlreiche Beispiele ähnlicher Fälle und sogar solcher Fälle von Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten angeführt werden, die nicht im Entferntesten mit den Lösungsgesetzen in Einklang zu bringen sind. So z. B. wird Kohlensäuregas von einer wässerigen Aetzkalilösung absorbirt und scheidet sich, wenn die Menge des Aetzkali genügend ist, bei Druckverminderung gar nicht aus. Dies ist ein Fall von innigerer chemischer Bindung. Ein weniger ausgesprochenes, aber ganz analoges chemisches Verhalten tritt in einigen Fällen auch bei Lösungen von Gasen in reinem Wasser auf; ein hierher gehöriges Beispiel wird weiter unten an den Lösungen des Jodwasserstoffes beschrieben werden. Zunächst wollen wir aber auf eine höchst wichtige Anwendung des Henry-Dalton'schen Gesetzes [33]) näher eingehen'

32) Da nach den Untersuchungen von Roscoe und seinen Mitarbeitern, das Ammoniak bei niedrigen Temperaturen bedeutende Abweichungen von dem Henry-Dalton'schen Gesetze aufweist, während bei 100° dieselben schon unbedeutend werden, so ist anzunehmen, dass der dissoziirende Einfluss der Temperatur bei allen Gaslösungen zum Vorschein kommen muss, d. h. dass bei höheren Temperaturen die Lösungen aller Gase diesem Gesetze folgen, bei niederen Temperaturgraden dagegen in allen Fällen Abweichungen eintreten werden.

33) Die Proportionalität zwischen dem Druck und der Quantität des sich lösenden Gases wurde 1805 von Henry nachgewiesen; Dalton zeigte 1807 die Anwendbarkeit dieses Gesetzes auf Gasgemenge und führte in die Wissenschaft

indem wir die Verhältnisse beim Lösen eines Gemisches von zwei Gasen betrachten. Die hierbei zu Tage tretenden Erscheinungen können ohne ein klares theoretisches Verständniss der Natur der Gase nicht vorausgesehen werden [34]).

---

den Begriff des Partialdruckes ein, ohne den das Henry'sche Gesetz seine wahre Bedeutung nicht erlangen konnte. Das Gesetz der Verbreitung von Dämpfen in Gasen (s. Anm. 1) schliesst eigentlich schon den Begriff des Partialdruckes in sich, denn der Druck der feuchten Luft ist gleich der Summe desjenigen der trocknen Luft und des Wasserdampfes und es wird, nach Dalton's Vorgang, angenommen, dass die Verdampfung in einer trocknen Atmosphäre ebenso vor sich geht, wie in der Leere. Es muss aber bemerkt werden, dass das Volum eines Gemisches zweier Gase (oder Dämpfe) nur annähernd der Summe der Volume der Bestandtheile gleich ist (dasselbe gilt selbstverständlich auch von dem Druck), d. h es findet beim Mischen von Gasen eine, wenn auch geringe, aber doch bei genauen Messungen ganz deutliche, Volumänderung statt. Braun (1888) hat z. B. gezeigt, dass beim Vermischen gleicher Volume von Schwefligsäuregas SO^2 und Kohlensäuregas CO^2 (bei gleichem Druck von 760 mm und gleichen Temperaturen), eine Abnahme des Druckes um 3,9 mm beobachtet wird. Die Möglichkeit einer chemischen Wirkung beim Vermischen dieser Gase ist daraus zu ersehen, dass gleiche Volume SO^2 und CO^2 bei — 19°, nach Pictet (1888), eine Flüssigkeit geben, welche als unbeständige chemische Verbindung oder Lösung anzusehen ist, wie die unbeständige chemische Verbindung von SO^2 mit H^2O.

34) Die jetzt allgemein angenommene **kinetische Theorie der Gase**, nach welcher allen Gasmolekeln eine rasche fortschreitende Bewegung eigen ist, ist sehr alten Ursprungs (Bernoulli im vorigen Jahrhundert u. a. haben einer ähnlichen Vorstellung Ausdruck gegeben), sie fand aber erst allgemeine Anerkennung nach Aufstellung der mechanischen Wärmetheorie und nachdem Kroenig (1855) ihr eine neue Entwickelung gegeben, besonders aber, nachdem Clausius und Maxwell sie mathematisch ausgearbeitet hatten. Der Druck, die Elastizität, die Diffusion und die innere Reibung der Gase, sowie die Gesetze von Boyle-Mariotte, Gay-Lussac und Avogadro-Gerhardt werden durch die kinetische Theorie der Gase nicht nur erklärt (indem sie sich aus derselben deduziren lassen), sondern finden auch in dieser Theorie ihren vollkommenen Ausdruck. So wurde z. B. von Maxwell unter Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung auf die Zusammenstösse der Gasmolekeln, die den verschiedenen Gasen eigene innere Reibung auf das Genaueste vorhergesagt. Die kinetische Theorie muss daher als eine der Haupterrungenschaften der Wissenschaft in der letzten Hälfte dieses Jahrhunderts betrachtet werden. Die Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung der Molekeln eines Gases, von welchem ein Kubikcentimeter d Gramm wiegt, ist nach der Theorie gleich der Quadratwurzel aus dem Producte 3. p. D g. dividirt durch d, wo p — den in Centimetern Quecksilberhöhe ausgedrückten Druck, bei welchem d bestimmt worden, D — das Gewicht in Grammen eines Kubikcentimeters Quecksilber (D = 13,59, p = 76 also den normalen Druck auf ein Quadratcentimeter = 1033 Gramm) und g die Intensität der Schwere in Centimetern bedeutet (g = 980,5 am Meeresniveau unter dem 45-ten Breitengrade und = 981,92 in Petersburg, variirt überhaupt entsprechend der geographischen Breite und der Höhe des Ortes). Auf diese Weise wurde gefunden, dass die Geschwindigkeit bei 0° für Wasserstoff 1843, und für Sauerstoff 461 Meter in der Sekunde beträgt. Diese Geschwindigkeiten sind Mittelwerthe und es ist anzunehmen (nach Maxwell u. a.), dass die einzelnen Molekeln verschiedene Geschwindigkeiten besitzen, d. h. gewissermaassen ungleich erwärmt sind, ein Umstand, der bei der Betrachtung vieler Erscheinungen von grösster Wichtigkeit ist. Es liegt auf der Hand, dass die mittleren Geschwindigkeiten für verschiedene Gase, bei gleichen Temperatur — und Druckbedingungen,

Nach dem **Gesetz des Partialdruckes**, welches diese Erscheinungen beherrscht, findet das Lösen von Gasen, die gemischt mit anderen Gasen auftreten nicht unter dem Einflusse des Gesammtdruckes des Gemisches statt, sondern nur unter dem Drucke, welchen das sich lösende Gas, entsprechend seinem relativen Volum in der Mischung, ausübt. Hätten wir z. B. eine Mischung von gleichen Volumen Sauerstoff und Kohlensäuregas, deren Gesammtdruck 760 mm wäre, so würde sich von jedem der beiden Gase im Wasser nur soviel lösen, wie es der Fall sein würde, wenn jedes von ihnen sich unter dem Druck einer halben Atmosphäre befände: es würde sich also

---

sich wie die Quadrate der Dichten dieser Gase verhalten; die direkte Beobachtung der Ausströmung von Gasen aus engen Oeffnungen und durch poröse Wandungen bestätigt diese Regel. Die ungleichen Ausströmungsgeschwindigkeiten verschiedener Gase werden bei chemischen Untersuchungen häufig dazu benutzt, um Gase von verschiedener Dichte und somit auch verschiedener Diffusionsgeschwindigkeit von einander zu trennen (s. folgendes Kapitel und Kap. 7, das Avogadro-Gerhardt'sche Gesetz). Die verschiedenen Ausströmungsgeschwindigkeiten bewirken auch die Erscheinung der Fontaine in dem (Anm. 35) beschriebenen Versuche zur Veranschaulichung der inneren Bewegung in den Gasen.

Wenn für eine gewisse Masse eines (normalen) Gases, welches genau den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac folgt, die Temperatur t und der Druck p sich gleichzeitig veränderten, so liessen sich alle hierbei eintretenden Veränderungen durch die Gleichuug $pv = C(1 + \alpha t)$ ausdrücken, oder was dasselbe ist, $pv = RT$, wobei $T = t + 273$ und C und R Konstanten sind, welche nicht nur von den Maasseinheiten, sondern auch von der Natur und der Masse des Gases abhängen. Da aber Abweichungen von diesen beiden Grundgesetzen der Gase stattfinden (wovon im nächsten Kapitel die Rede sein wird) und es anzunehmen ist, einerseits, dass zwischen den Gasmolekeln eine gewisse Anziehung besteht und, anderseits, dass die Gasmolekeln selbst Raum erfüllen, so muss für gewöhnliche Gase, bei irgend bedeutenden Druck- und Temperaturänderungen die **van der Waals'sche Formel** angenommen werden:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t),$$

in welcher α der wahre Ausdehnungskoëffizient der Gase ist. Da der beobachtete Ausdehnungskoëffizient der Luft, bei atmosphärischem Druck und Temperaturen zwischen 0° und 100°, durch Bestimmung der Druckänderung = 0,00367 (Regnault) und durch Bestimmung der Volumänderung = 0,00368 (Mendelejew und Kajander) gefunden worden ist, bei anderen Gasen, wenn auch wenig, immerhin von diesen Werthen abweicht (s. nächstes Kapitel) und bei starkem Druck und grosser Dichte sich bedeutend verändert, so ist als wahrer Ausdehnungskoëffizient der Gase derjenige anzunehmen, welchen dieselben bei geringem Druck besitzen. Dieser Koëffizient kommt dem Werthe 0,00367 nahe.

Die van der Waals'sche Formel ist von besonderer Bedeutung bei der Betrachtung des Ueberganges der Gase in den flüssigen Zustand, da sie die Grundeigenschaften der Gase und der Flüssigkeiten gleich gut, wenn auch nur in allgemeinen Zügen, zum Ausdruck bringt.

Näheres über die hier berührten Fragen, welche besonderes Interesse für die Theorie der Lösungen, als Flüssigkeiten, haben, finden sich in speziellen Abhandlungen und Werken aus dem Gebiete der theoretischen und physikalischen Chemie. Einiges hierauf bezügliche wird in den Anmerkungen zum nächsten Kapitel besprochen werden.

bei 0° in 1 cc Wasser 0,02 cc Sauerstoff und 0,90 cc Kohlensäure lösen. Wenn der Druck des Gasgemisches *h* ist und in *n* Volumen desselben *a* Vol. eines bestimmten Gases enthalten sind, so findet die Lösung derart statt, wie sie bei einem Drucke von $\frac{h \cdot a}{n}$ auf das sich lösende Gas vor sich gehen würde. Der Theil des Druckes, unter welchem die Lösung eines Gases stattfindet, wird als Partialdruck dieses Gases bezeichnet.

Um sich die Ursache dieses Gesetzes klar zu machen, muss man auf die Grundeigenschaften der Gase zurückgehen. Die Gase sind elastisch und breiten sich nach allen Richtungen gleichmässig aus. Alles was wir von den Gasen wissen, führt zu der Annahme, dass diese Fundamentaleigenschaften derselben durch eine rasche, nach allen Richtungen hin fortschreitende Bewegung ihrer kleinsten Theilchen bedingt sind[35]). Der Stoss der Gasmolekeln gegen Wan-

35) Obgleich die der kinetischen Gastheorie zu Grunde liegende Bewegung der Gasmolekeln unsichtbar ist, kann ihre Existenz dennoch veranschaulicht werden auf Grund der verschiedenen Geschwindigkeiten der Molekeln von Gasen, welche bei gleichem Druck verschiedene Dichte besitzen. Die Molekeln leichterer Gase müssen sich mit grösserer Geschwindigkeit fortbewegen, als die der schwereren Gase, um denselben Druck, wie diese letzteren, auszuüben.— Wasserstoff ist z. B. 14,4 mal leichter als Luft, daher müssen seine Molekeln eine 4 mal grössere Geschwindigkeit besitzen, als die der Luft (genauer 3,8 mal, nach der vorhergehenden Anmerkung). Wenn also in einem porösen Cylinder sich Luft befindet und ausserhalb desselben Wasserstoff, so muss in einem gegebenen Zeitraum in denselben mehr Wasserstoff eindringen, als Luft heraustritt, und der Druck im Cylinder muss steigen, bis sich ausserhalb und innerhalb desselben ein Gasgemenge (von Luft und Wasserstoff) von gleicher Dichte gebildet hat. Wenn nun ausserhalb des Cylinders sich nur Luft befindet, in demselben aber eine noch so geringe Menge Wasserstoff, so wird mehr Gas heraustreten, als in den Cylinder eindringt und der Druck in demselben wird abnehmen. Wir haben hier die Volume der Gase als gleichbedeutend mit der Anzahl der Molekeln angenommen, denn es enthalten, wie wir später sehen werden, gleiche Volume verschiedener Gase die gleiche Zahl von Molekeln (Gesetz von Avogadro-Gerhardt). Wird der poröse Cylinder durch Wasser abgesperrt, so kann die Zu- und Abnahme des Gasdruckes durch das Fallen oder Steigen des Wasserniveau's anschaulich gemacht werden. Am einfachsten kann der Versuch folgendermaassen ausgeführt werden (Fig. 29). In den einen Hals einer zweihalsigen (Woulf'schen) Flasche A wird mit Hülfe eines Propfens ein Trichter B eingestellt, während in den zweiten Hals ein oben zur Spitze ausgezogenes und mit einer engen Oeffnung versehenes Glasrohr C eingesetzt wird, welches in die bis an den Rand der Flasche reichende Flüssigkeit eintaucht. In den Trichter wird (mit der Oeffnung nach

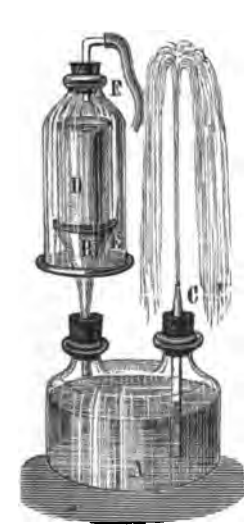


Fig. 29. Die Wasserstofftheilchen dringen durch die Poren des Cylinders *D* schneller ein, als die durch dieselben entweichenden Lufttheilchen, wodurch im Cylinder ein Ueberdruck entsteht, der die Bildung der Fontaine bedingt.

dungen bedingt den vom Gase ausgeübten Druck. Je grösser nun die Anzahl der Gasmolekeln ist, welche in einem gegebenen Zeitraum gegen eine Wandung treffen, desto grösser muss auch der Druck sein. Der Druck eines einzelnen Gases oder eines Gasgemisches hängt also ab von der Summe des von allen Molekeln ausgeübten Druckes, der Anzahl der in einer Zeiteinheit auf die Flächeneinheit erfolgenden Stösse und von der Masse und Geschwindigkeit (der lebendigen Kraft) der anprallenden Molekeln. Die verschiedene Natur der Molekeln kommt hierbei nicht in Betracht, die Wandung empfängt nur den Druck der Summe ihrer lebendigen Kräfte. Bei einem chemischen Vorgang, wie beim Lösen von Gasen, spielt im Gegentheil die Natur der auftreffenden Gasmolekeln die wichtigste Rolle. Ein Theil der auf die Oberfläche der Flüssigkeit treffenden Molekeln des Gases dringt in die Flüssigkeit ein und wird in derselben zurückgehalten, solange andere Molekeln desselben Gases gegen die Flüssigkeit prallen oder, mit anderen Worten, auf dieselbe drücken. Wie gross auch der Gesammtdruck eines Gasgemisches ist, so wird die Zahl der Stösse der Molekeln des sich lösenden Bestandtheiles dadurch doch nicht grösser. Für die Löslichkeit dieses einen Gases, für die Zahl der von dessen Molekeln gegen die Flüssigkeit ausgeführten Stösse ist es einerlei, ob nebenbei noch Molekeln anderer Gase auf die Flüssigkeit prallen oder nicht. Es wird demnach die Löslichkeit eines Gases nicht dem Gesammt- Druck des Gasgemisches, sondern demjenigen Theile dieses Druckes proportional sein, welcher auf das sich lösende Gas entfällt. Die Sättigung einer Flüssigkeit wird dadurch bedingt, dass die eingedrungenen Gasmolekeln, obgleich ihre Bewegung mit derjenigen der Flüssigkeits-

---

unten) ein poröser Thoncylinder D (wie sie in galvanischen Elementen augewandt werden) luftdicht eingekittet. Man benutzt zu diesem Zweck (was in der Laboratoriumspraxis sehr häufig vorkommt) am besten einen Kitt, welcher durch Zusammenschmelzen von 100 Gew. Thln. Kolophonium und 25 Gew. Thln. Wachs unter Zusatz von 40 Gew. Thln. geglühten Eisenoxyds (Colcothar, Caput mortuum, welches als Anstrichfarbe Verwendung findet) dargestellt wird. Dieser Kitt haftet sehr fest an Glas und Metall, welche am besten vorher erwärmt, aber jedenfalls vollkommen trocken sein müssen; Siegellack springt von Glas und Metallen leicht ab. Nachdem der Apparat in der beschriebenen Weise zusammengestellt ist, wird über den Cylinder D die Glocke E befestigt und in dieselbe durch das Rohr F (am besten aus einem mit dem Gase gefüllten Kautschukkissen) Wasserstoff geleitet. Sobald dies Gas die Glocke gefüllt hat, wird durch den vergrösserten Druck im Cylinder und der Flasche das Wasser aus dem Rohr C in Form einer Fontaine herausgetrieben. Wird nun die Glocke E entfernt, so dringen durch das Rohr C Luftblasen in die Flasche, da der Druck in D abnimmt. Diese sichtbaren Bewegungen der Flüssigkeit (die Fontaine und das Eindringen von Luftblasen) werden durch die unsichtbare Bewegung, welche allen Gasmolekeln eigen ist, bedingt; es findet also hier eine Umwandlung der einen Art von Bewegnng in eine andere statt.



molekeln koordinirt wird, nicht in der Flüssigkeit verbleiben, sondern wieder heraustreten (ebenso wie die Dämpfe aus einer sich verflüchtigenden Flüssigkeit). Wenn nun in einer Zeiteinheit ebensoviel Gas in die Flüssigkeit eindringt, wie aus ihr heraustritt, so erfolgt Sättigung. Im Sättigungszustande befindet sich also das System nicht in Ruhe, sondern in einem dynamischen Gleichgewicht. Bei Verringerung des Druckes wird die Zahl der aus der Flüssigkeit heraustretenden Gasmolekeln grösser, als die der eintretenden und ein neuer Gleichgewichtszustand stellt sich erst ein, wenn die Zahl der aus- und eintretenden Molekeln wieder eine gleiche geworden ist. Auf diese Weise erklärt sich in seinen Hauptzügen der Lösungsprozess, abgesehen natürlich von der zwischen dem Gas und der Flüssigkeit sich bethätigenden speziellen (chemischen) Anziehung (gegenseitigen Durchdringung und Koordination der Bewegung), welche sowol den Löslichkeitsgrad, als auch die Beständigkeit der entstandenen Lösung bestimmt.

Die Folgen des Partialdruckgesetzes sind sehr zahlreich und von grösster Tragweite. In der Natur befinden sich alle Flüssigkeiten in Berührung mit Luft, welche, wie wir in der Folge ausführlicher sehen werden, ein Gemisch von Gasen ist, von denen vier — Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Wasserdampf die wichtigsten sind. 100 Volume Luft enthalten annähernd 78 Vol. Stickstoff und 21 Vol. Sauerstoff; der Volumgehalt an Kohlensäure übersteigt nicht 0,05; an Wasserdampf ist gewöhnlich bedeutend mehr vorhanden, die Menge desselben (die Feuchtigkeit der Luft) variirt aber. Wenn der Luftdruck 760 mm beträgt, so löst sich in mit der Luft in Berührung kommenden Flüssigkeiten der Stickstoff unter dem Partialdruck von $\frac{78}{100}$ 760 mm, also unter dem Druck einer Quecksilbersäule von etwa 600 mm Höhe; die Lösung des Sauerstoffs findet unter einem Partialdruck von etwa 160 mm statt, während das Kohlensäuregas sich unter dem sehr unbedeutenden Druck von 0,4 mm löst. Da aber die Löslichkeit des Sauerstoffs doppelt so gross ist, als die des Stickstoffs, so wird sich im Wasser mehr Sauerstoff gelöst finden, als der Zusammensetzung der Luft entspricht. Die Berechnung der sich lösenden Menge dieser Gase bietet keine Schwierigkeiten. Betrachten wir den einfachsten Fall, und lassen wir die Lösung bei 0° und 760 mm Druck stattfinden. Bei 760 mm löst 1 cbcm Wasser 0,0203 cbcm Stickstoff, bei dem Partialdruck von 600 mm also 0,0203 $\frac{600}{760}$ oder 0,0160 cbcm; 0,0411 $\frac{160}{760}$ oder 0,0086 cbcm Sauerstoff und 1,8 $\frac{0,4}{760}$ oder 0,00095 cbcm. Kohlensäuregas. Es werden also 100 cbcm Wasser bei 0° im Ganzen 2,55 cbcm Luftgase auf-

nehmen und 100 Volume des gelösten Gasgemisches 62 pCt Stickstoff, 34pCt Sauerstoff und 4 pCt Kohlensäuregas enthalten Dies müsste also die Zusammensetzung der im Wasser gelösten Luft sein. Das Wasser der Flüsse, Brunnen u. s. w. enthält aber gewöhnlich mehr Kohlensäuregas, infolge der Oxydation der Kohlenstoffverbindungen, welche in das Wasser gelangen. Der Gehalt an Sauerstoff im Wasser beträgt in der That $^1/_3$, während die Luft nur zu $^1/_5$ ihres Volums aus diesem Gase besteht.

Nach dem Gesetze des Partialdruckes muss jedes beliebige in Wasser gelöste Gas in der Atmosphäre eines andern Gases sich aus der Lösung ebenso ausscheiden, wie im luftleeren Raume, da in beiden Fällen der Druck des gelösten Gases nur unbedeutend ist. Die Atmosphäre eines anderen Gases verhält sich also zum gelösten Gas, wie ein leerer Raum. In die Flüssigkeit treten unter diesen Umständen keine Molekeln des gelösten Gases wieder ein, während die in der Lösung enthaltenen Molekeln infolge ihrer Elastizität die Flüssigkeit wieder verlassen,[36]) das Gas scheidet sich daher

36) Es sind hier zwei Fälle möglich: entweder ist die Atmosphäre, welche die Lösung umgibt, begrenzt, oder sie ist relativ sehr gross, also praktisch unbegrenzt, wie z. B. die Luftatmosphäre auf der Erdoberfläche. Wenn die Atmosphäre des Gases, in welches die Lösung eines andern Gases gebracht wird, begrenzt ist, z. B. in einem verschlossenen Gefäss, so scheidet sich ein Theil des gelösten Gases aus der Flüssigkeit aus, tritt in den abgeschlossenen Raum und übt hier einen gewissen Partialdruck x aus. Nehmen wir beispielsweise an, dass 10 cc eines bei 0° und normalem Druck mit Kohlensäuregas gesättigten Wassers in ein Gefäss gebracht werden, welches 10 cc eines von Wasser nicht absorbirbaren Gases enthält. Die Lösung enthält 18 cc Kohlensäuregas. Letzteres fängt an aus der Lösung zu entweichen, bis zuletzt ein Gleichgewichtszustand eintritt, bei welchem in der Flüssigkeit soviel Gas zurückbleibt, als unter dem Partialdruck des ausgeschiedenen Gases in Lösung sein kann. Um die Menge des ausgeschiedenen und in Lösung gebliebenen Gases zu berechnen, nehmen wir an, dass x cc Gas in der Lösung geblieben sind, dann müssen aus der Lösung $18 - x$ cc entwichen sein; das gesammte Gasvolum ist also $10 + 18 - x = 28 - x$ cc. Der Partialdruck, unter welchem das Kohlensäuregas gelöst ist, wird (vorausgesetzt, dass der Druck während des Versuches konstant bleibt) $\frac{18 - x}{28 - x}$ betragen und die in Lösung befindliche Menge dieses Gases nicht 18 cc (wie es der Fall wäre, wenn der Partialdruck gleich dem atmosphärischen wäre), sondern $18 \frac{18 - x}{28 - x}$, wir haben also die Gleichung $x = 18 \frac{18 - x}{28 - x} = 8{,}69$. Wenn die Atmosphäre, in welche eine Gaslösung gebracht wird, nicht nur aus einem andern, als dem gelösten Gase besteht, sondern auch unbegrenzt ist, so verbreitet sich das aus der Lösung entweichende Gas in dieser Atmosphäre und übt in derselben nur einen unendlich kleinen Druck aus. Unter solchem Druck kann aber von dem Gase nichts in Lösung bleiben und es erfolgt vollständige Ausscheidung desselben. Daher muss Wasser, welches mit einem in der Luft nicht vorhandenen Gase gesättigt ist, in Berührung mit der atmosphärischen Luft allmählich alles gelöste Gas verlieren. Aus der Lösung verdunstet gleichzeitig auch Wasser und es können offenbar auch solche Fälle vorkommen, wo zwischen den Mengen des verdampfenden Wassers und des aus der Lösung ent-

aus der Lösung aus. Aus demselben Grunde gelingt es, durch Kochen einer Gaslösung alles Gas aus derselben auszutreiben, wenigstens in den Fällen, wo keine besonders beständige Verbindung des Gases mit dem Wasser vorliegt. In der That, bildet sich an der Oberfläche der siedenden Flüssigkeit eine Atmosphäre von Wasserdampf, welcher allein allen Druck auf das gelöste Gas ausübt. Folglich wird der Partialdruck des gelösten Gases höchst unbedeutend sein. Dieses ist die einzige Ursache der Ausscheidung des gelösten Gases beim Kochen der Lösung. Die Löslichkeit der Gase im Wasser bei dessen Siedetemperatur ist noch bedeutend genug, um in der Lösung einen Theil des Gases zurückzuhalten; allmählich aber wird das Gas von den Wasserdämpfen mit fortgerissen und scheidet sich daher bei längerem Kochen vollständig aus der Lösung aus[37]).

Der Partialdruck der Gase kommt natürlich, nicht nur bei der Bildung von Lösungen, sondern überhaupt in allen Fällen chemischer Wirkung von Gasen in Betracht. Besonders wichtig ist dieses Gesetz für die Physiologie der Athmung[38]).

---

weichenden Gases ein konstantes Verhältniss besteht, so dass die Gaslösung als Ganzes und nicht das Gas allein verdampft. Es gibt in der That Lösungen (z. B. von HCl, HJ), welche, wie wir weiter unten sehen werden, beim Erwärmen sich nicht zersetzen.

37) In den Fällen übrigens, wo die entsprechend der Temperatur eintretenden Aenderungen des Löslichkeitskoëffizienten nicht bedeutend genug sind und die Lösung bei der Siedetemperatur eine gewisse Menge Wasserdampf und Gas ausscheidet, kann unter Umständen eine Atmosphäre von derselben Zusammensetzung, wie die der flüssigen Lösung selbst, entstehen. In eine solche Atmosphäre kann selbstverständlich nicht eine relativ grössere Menge Gas übergehen, als in der Lösung enthalten war, die Lösung destillirt daher unzersetzt über uud behält beim Sieden und bei der Destillation ihre ursprüngliche Zusammensetzung (übrigens nur so lange der Druck derselbe bleibt). Ein Beispiel davon ist die Lösung von Jodwasserstoff in Wasser. Man ersieht also, dass der Lösungsvorgang die verschiedensten Uebergänge von ganz schwachen Affinitätsgraden zu relativ energischer chemischer Bindung einschliesst. Die **Wärmemenge**, welche bei der Lösung gleicher Volume verschiedener Gase entwickelt wird, steht in offenbarem Zusammenhange mit der verschiedenen Löslichkeit dieser Gase und der Beständigkeit der entstehenden Lösungen. Beim Lösen von 22,3 Litern (bei 760 mm Druck) in einer grossen Menge Wasser entwickeln verschiedene Gase die folgenden Wärmemengen (in Gramm-Calorien): Kohlensäure 5600, schweflige Säure 7700, Ammoniak 8800, Chlorwasserstoff 17400, Jodwasserstoff 19400 Cal. Die beiden letztgenannten Gase, welche beim Sieden aus der Lösung nicht ausgeschieden werden, entwickeln beim Lösen ungefähr die doppelte Wärmemenge, im Vergleich mit solchen Gasen, welche, wie das Ammoniak, aus dem Wasser durch Kochen entfernt werden können, während die wenig löslichen Gase noch weit geringere Wärmemengen entwickeln.

38) Von den zahlreichen Untersuchungen über diesen Gegenstand werden weiter unten im dritten Kapitel die von Paul Bert ausgeführten besprochen werden. Hier wollen wir nur erwähnen, dass Setschenow in seinen Untersuchungen der Absorption von Gasen durch verschiedene Flüssigkeiten unter anderem genaue Beobachtungen über die Löslichkeit von Kohlensäure in Salzlösungen gemacht hat und dabei zu dem Resultate gelangt ist, dass einerseits beim Lösen von Kohlen-

Die Löslichkeit **fester Körper** im Wasser hängt von dem Drucke in merklichem Maasse nicht ab (da feste und flüssige Körper wenig komprimirbar sind), dagegen zeigt sie eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur. In der grössten Mehrzahl der Fälle nimmt die Löslichkeit dieser Körper im Wasser mit der Temperatur zu; gleichzeitig findet auch eine Zunahme der Lösungsgeschwindigkeit statt, welche letztere von der Diffusionsgeschwindigkeit der entstehenden Lösung im übrigen Wasser bestimmt wird. Die Auflösung eines festen Körpers, wie auch eines Gases, im Wasser besteht übrigens nicht nur in dem physikalischen Vorgang der Verflüssigung des sich lösenden Körpers, sondern wird auch durch die chemische Affinität desselben zum Wasser bedingt, was besonders dadurch bewiesen wird, dass beim Lösen Volumverminderung, Veränderung der Siedetemperatur, der Dampftension, des Gefrierpunktes und anderer Eigenschaften eintritt. Wäre das Lösen ein ausschliesslich physikalischer, kein chemischer Prozess, so müsste offenbar eine Zunahme des Volums, nicht eine Verminderung desselben beobachtet werden, denn beim Schmelzen nimmt in der Regel das Volum zu (die Dichte vermindert sich). Indessen findet beim Lösen gewöhnlich **Kontraktion** statt und wird dieselbe sogar beim Verdünnen von Lösungen mit Wasser[39])

---

säure in solchen Salzlösungen, auf welche das Gas chemisch einwirken kann (z. B. Na^2CO^3, $Na^2B^4O^7$, Na^2HPO^4) nicht nur die Löslichkeitskoëffizienten grösser als für Wasser werden, sondern dass auch deutliche Abweichungen vom Henry-Dalton'-schen Gesetze auftreten, während andererseits Lösungen von Salzen, die von der Kohlensäure nicht verändert werden (z. B. Chlormetalle, schwefel- und salpetersaure Salze), das Gas in geringerem Maasse lösen als Wasser (infolge der «Konkurrenz» der schon in Lösung befindlichen Salze mit der sich lösenden Kohlensäure) und dem Gesetze von Henry-Dalton folgen, obgleich auch hier unzweifelhafte Anzeichen einer chemischen Wechselwirkung zwischen Salz, Wasser und Kohlensäure beobachtet werden. Wenn Schwefelsäure mit Wasser verdünnt wird, so vermindert sich die Löslichkeit des Kohlensäuregases in der Säure bis ein Verdünnungsgrad erreicht ist, bei welchem das Hydrat $H^2SO^4\ H^2O$ entsteht; bei weiterer Verdünnung nimmt dann die Löslichkeit wieder zu.

39) Kremers beobachtete dies auf folgende einfache Art: er nahm eine enghalsige mit Marke versehene Flasche (einen Messkolben), brachte Wasser in dieselbe und goss dann vorsichtig durch ein bis zum Boden des Kolbens reichendes Trichterrohr die Lösung eines Salzes ein; nach Entfernung des Trichterrohrs wurde die Flüssigkeit (im Wasserbade) auf eine bestimmte Temperatur erwärmt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Es entstanden zwei Flüssigkeitsschichten, unten die schwerere Salzlösung, oben Wasser. Wurde nun die Flüssigkeit geschüttelt (um die Diffusion zu beschleunigen), so konnte eine Abnahme des Volums (bei gleichbleibender Temperatur) konstatirt werden. Wenn die spezifischen Gewichte der Salzlösung und des Wassers bekannt sind, so kann man sich davon auch durch Rechnung überzeugen. Es wiegt z. B. bei 15° ein Kubikcentimeter einer 20-prozentigen Kochsalzlösung 1,1500 Gramm, d. h. 100 g der Lösung nehmen ein Volum von 86,96 cc ein. Das spezifische Gewicht des Wassers bei 15° beträgt 0,99916, das Volum von 100 g ist also 100,08 cc, die Summe der Volume mithin = 187,04 cc. Nach dem Vermischen dieser Mengen entstehen 200 g einer 10-prozentigen Lösung, deren spe-

und auch beim Lösen von Flüssigkeiten in diesem letzterem[40]) beobachtet, ganz ebenso wie bei der Vereinigung von Körpern zu neuen zusammengesetzten Verbindungen[41]). Uebrigens ist die Kontraktion bei der Bildung von Lösungen nicht gross, denn feste und flüssige Körper besitzen überhaupt eine geringe Komprimirbarkeit und die komprimirende Kraft, welche bei der Lösung sich bethätigt, ist unbedeutend[42]). Die Volumänderungen, welche beim Lösen von festen und flüssigen Körpern beobachtet werden, sowie die entsprechenden Aenderungen der spezifischen Gewichte[43])

---

zifisches Gewicht bei 15° 1,0725 ist (bezogen auf Wasser bei seinem Dichtemaximum), 200 g nehmen also 186,48 cc ein. Die Kontraktion, die beim Vermischen stattgefunden, beträgt folglich 0,56 cc.

40) Die Kontraktion, welche beim Lösen von Schwefelsäure in Wasser stattfindet, ist aus der der Anmerkung 28 beigegebenen Zeichnung zu ersehen. Sie erreicht 10,1 cc auf 100 cc der entstehenden Lösung. Beim Lösen von 46 Gewichtstheilen wasserfreien Weingeistes in 54 Th. Wasser findet die grösste Kontraktion statt: nämlich bei 0° 4,15, bei 15° 3,78, bei 30° 3,50, d. h. wenn wir bei 0° 46 Gewichtstheile Weingeist auf 54 Wasser nehmen, so ist die Summe ihrer Volume vor der Vermischung 104,15, während das Gemisch nur 100 Volume einnimmt.

41) Weiter unten bei genauer Besprechung dieses Gegenstandes werden wir sehen, dass bei Vereinigungsreaktionen (fester und flüssiger Körper) die Kontraktion sehr verschieden ist und dass es, wenn auch seltene, Fälle von Vereinigungen gibt, wo gar keine Kontraktion oder gar Ausdehnung stattfindet. Dasselbe wird auch bei den Lösungen beobachtet.

42) Die Komprimirbarkeit der Kochsalzlösungen ist nach Grassi geringer, als die des Wassers. Bei 18° beträgt die Kompression für eine Million Volume Wasser auf je eine Atmosphäre Druck 48 Vol., für eine 15-prozentige Kochsalzlösung 32, für eine 24-prozentige Losung 26. Aehnliche Bestimmungen wurden von Braun (1887) an gesättigten Lösungen von Salmiak (38 Vol.), Alaun (46), Kochsalz (27) und schwefelsaurem Natrium bei einer Temperatur von + 1° ausgeführt, bei welcher die Komprimirbarkeit des Wassers 47 Vol. auf eine Million beträgt. Braun wies nach, dass Stoffe, die unter Wärmeentwicklung oder Volumvergrösserung (wie z. B. Salmiak) sich lösen, bei vergrössertem Druck sich aus ihren gesättigten Lösungen theilweise ausscheiden (der Versuch mit Salmiak ist höchst lehrreich), während die Löslichkeit der Stoffe, die unter Abkühlung und Volumkontraktion sich lösen, **bei zunehmendem Druck** wächst, wenn auch in sehr unbedeutendem Maasse. Sorby hatte dieses letztere Verhalten beim Chlornatrium schon früher (1883) beobachtet.

43) Die zuverlässigsten Daten über die Veränderungen des spezifischen Gewichtes von Lösungen mit ihrer Zusammensetzung und der Temperatur habe ich in meinem oben (Anm. 19) citirten Werke zusammengestellt und besprochen. Da diese Frage von grösstem praktischem und theoretischem Interesse ist (indem einerseits in der Fabriks- und Laboratoriumspraxis mittelst des spezifischen Gewichtes der Gehalt an gelöster Substanz in den Lösungen bestimmt wird, andrerseits das spezifische Gewicht sich mit grösserer Genauigkeit bestimmen lässt, als andere Eigenschaften, und mit der Dichte sich auch viele andere Eigenschaften ändern), da ferner schon jetzt gewisse Gesetzmässigkeiten in den Dichteänderungen entdeckt worden sind, so erscheint es höchst wünschenswerth, dass die Erforschung der Lösungen in dieser Richtung durch weitere möglichst genaue Beobachtungen vervollständigt werden möge. Diese Untersuchungen verlangen zwar viel Zeit und Aufmerksamkeit, bieten aber im Allgemeinen keine besondere Schwierigkeiten dar.



und vieler anderer physikalischen Eigenschaften, hängen von der besonderen Natur des sich lösenden Körpers und des Wassers ab und sind in vielen Fällen der Menge des gelösten Körpers nicht proportional[44]), ein Beweis, dass zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Körper dieselben chemischen Kräfte wirken, wie auch bei allen andern Arten chemischer Reaktionen[45]).

---

44) Bei der Bildung von Lösungen erleiden viele Eigenschaften der Stoffe nur geringe Veränderungen, so dass bei ungenügender Genauigkeit der Beobachtungen, bei Bestimmung nur annähernder Werthe, besonders aber, wenn die Aenderungen der Zusammensetzung in engen Grenzen gewählt werden (z. B. nur verdünnte Lösungen), eine Proportionalität der Veränderungen gewisser Eigenschaften mit der Zusammensetzung scheinbar sich auch da konstatiren lassen kann, wo sie in Wirklichkeit nicht existirt. Einen derartigen Irrthum begingen z. B. Michel und Krafft (1854), welche auf Grund ungenügender Beobachtungen gefunden zu haben glaubten, dass die Zunahme des spezifischen Gewichtes von Lösungen proportional der Zunahme des Salzgehaltes in einem gegebenen Volume sei; indess trifft diese Angabe nur bei solchen Bestimmungen zu, deren Genauigkeit mehrere Hundertstel nicht übersteigt, was selbst für Fabrikszwecke unzureichend ist. Genaue Bestimmungen bestätigen weder diese Proportionalität, noch die, welche in Bezug auf die Rotationsfähigkeit (der Polarisationsebene), die Kapillarität u. s. w., vielfach angenommen wurde. Dennoch lässt sich in gewissen Grenzen, z. B. bei sehr verdünnten Lösungen, um den ersten Schritt in der Erkenntniss der Lösungserscheinungen zu machen und die Anwendung der mathematischen Analyse auf das Studium derselben zu ermöglichen, eine solche annähernde Methode nicht ohne weiteres von der Hand weisen, sie kann vielmehr, mit der nöthigen Vorsicht gebraucht, unstreitig Nutzen bringen. Auf Grund der von mir in Betreff der spezifischen Gewichte von Lösungen gefundenen Daten, glaube ich mich zur Annahme berechtigt, dass es in vielen Fällen richtiger sein dürfte, eine Proportionalität in den Aenderungen der Eigenschaften von Lösungen, nicht in Bezug auf den Gehalt an gelöster Substanz, sondern in Bezug auf das Produkt dieser Zahl mit dem Gehalte an Wasser anzunehmen, um so mehr als das chemische Verhalten sich in vielem gerade dem Produkte der wirkenden Massen proportional verändert, wie dies in der Mechanik für viele Erscheinungen der Anziehung festgestellt ist. Man erreicht dies sehr einfach, indem man die Wassermenge in den zu vergleichenden Lösungen als konstant annimmt ganz in derselben Weise wie es beim Bestimmen der Gefrierpunktserniedrigungen geschieht (Anm. 49).

45) Alle Arten von chemischer Wechselwirkung können beim Lösungsvorgang in Betracht kommen: 1) Vereinigungsreaktionen — Bildung von mehr oder weniger beständigen und vollkommenen (d. h. mehr oder weniger dissoziirten) Verbindungen des Lösungsmittels mit dem gelösten Körper. Diese Art von Reaktionen ist am wahrscheinlichsten und wird auch in den meisten Fällen angenommen. 2) Ersetzungsreaktionen oder doppelte Umsetzungen. — Man kann z. B. annehmen, dass in einer Lösung von Salmiak, NH^4Cl, in Wasser, H^2O, sich zum Theil Aetzammon, NH^4HO, und Chlorwasserstoff, HCl, bilden, die sich im Wasser lösen und sich wiederum gegenseitig anziehen. Da Salmiaklösungen und andere in der That (manchmal untrügliche) Anzeichen solcher Umsetzungsn bieten (wie z. B. die Ausscheidung von Ammoniak aus Salmiaklösungen), so ist mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen dass diese Art von Reaktionen in den Lösungen häufiger stattfinden, als man im Allgemeinen glaubt. 3) Isomerisationsreaktionen oder Umlagerungen — sind in Lösungen mit um so grösserer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, als hier verschiedenartige Molekeln in innige Berührung mit einander kommen und dadurch die Atome eine theilweise Umlagerung zu einer neuen, von

Obgleich die Lösungen fester Körper bei Veränderung des äusseren Druckes sich gewöhnlich nicht zersetzen, so lässt sich doch die schwache Entwickelung der in diesen Lösungen zur Wirkung kommenden chemischen Kräfte auf das Deutlichste aus der Zersetzung sowol gesättigter, als auch ungesättigter Lösungen, unter den verschiedenartigsten Bedingungen ersehen. Beim Erwärmen (bei Wärmeabsorption) oder Abkühlen, sowie durch Einwirkung innerer Kräfte scheiden Lösungen in vielen Fällen ihre Bestandtheile oder bestimmte Verbindungen derselben aus. Das Wasser der Lösungen kann sowol als Dampf, wie auch (bei Abkühlung) als Eis[46]) aus denselben ausgeschieden werden. Doch ist die

---

der ursprünglichen, in der isolirten Molekel, verschiedenen Anordnung erfahren können. Einen deutlichen Hinweis auf solche Vorgänge liefert die Beobachtung der Lösungen optisch aktiver (d. h. die Polarisationsebene ablenkender) Substanzen; diese Erscheinung wird von der Molekularstruktur in sehr bemerkbarer Weise beeinflusst und es hat sich z. B. gezeigt (Schneider 1881), dass verdünnte Lösungen der links drehenden Aepfelsäure die Polarisationsebene rechts ablenken, während die Lösungen ihrer Ammoniumsalze bei allen Konzentrationen linksdrehend sind. 4) Zersetzungsreaktionen in den Lösungen sind nicht nur an und für sich denkbar, sondern wurden auch in jüngster Zeit von Arrhenius, Ostwald u. a., besonders auf Grund elektrolytischer Bestimmungen nachgewiesen. — Es ist endlich noch zu bemerken, dass, während ein Theil der Molekeln einer Lösung sich im Zustande der Zersetzung befindet, andere sich gleichzeitig zu noch zusammengesetzteren Komplexen vereinigen können, was mit der verschiedenen Bewegungsgeschwindigkeit der Molekeln eines und desselben Gases verglichen werden kann (s. Anm. 34).

Daher ist es höchst wahrscheinlich, dass beim Aendern der Wassermasse einer Lösung auch die in letzterer vorsichgehenden Reaktionen eine quantitative und qualitative Aenderung erleiden müssen. Dieser Umstand erklärt auch die Schwierigkeiten, welche einer endgiltigen Aufklärung der chemischen Vorgänge in den Lösungen entgegentreten. Da ferner beim Lösen neben dem chemischen, noch ein physikalischer Prozess verläuft, der analog dem sich gegenseitigen Durchdringen zweier homogener Flüssigkeitsmassen ist, so lässt sich der komplizirte Charakter der heute auf der Tagesordnnng stehenden Frage von der Natur der Lösungen leicht ermessen. Es werden übrigens sehr zahlreiche und vielseitige Untersuchungen in diesem Gebiete gemacht und das umfangreiche Material wird späteren Forschern zur Aufstellung einer vollständigen Theorie der Lösungen dienen können.

Meinerseits glaube ich, dass das ausschliessliche Studium der physikalischen Eigenschaften der Lösungen (besonders der verdünnten, welches jetzt hauptsächlich auf diesem Gebiete der Forschung betrieben wird (obgleich es sehr viel zum Fortschritt des physikalischen, wie auch des chemischen Wissens beitragen muss), die Natur der Lösungen nicht endgiltig aufzuklären im Stande sein wird. Es muss vielmehr daneben erstens, die Erforschung des Einflusses der Temperatur, besonders niedriger, auf die Lösungen, zweitens die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf dieselben und drittens, ein vergleichendes Studium der chemischen Eigenschaften der Lösungen einen hervorragenden Platz einnehmen. Die Grundsteine zu allen diesen Forschungen sind schon gelegt, bisher aber noch zu vereinzelt, um hier kurz eine Uebersicht über dieselben geben zu können.

46) Wenn in einer Lösung Dissoziation (Anm. 19) stattfindet, so ist zu erwarten, dass in derselben freie Wassermolekeln zugegen sind, welche eines

Dampftension[47]) des in Lösungen enthaltenen Wassers geringer, als die des reinen Wassers, und liegt die **Temperatur der Eisbildung** in Lösungen unter 0°. Von grösster Wichtigkeit ist hierbei der Umstand, dass sowol die Verringerung der Dampftension als auch die Erniedrigung der Gefriertemperatur, wenigstens bei verdünnten Lösungen, dem Gehalte an gelöster Substanz nahezu proportional ist[48]). Wenn z. B. auf 100 Grm. Wasser 1 Grm., 5 Grm. oder 10 Grm. gewöhnlichen Kochsalzes (NaCl) in Lösung enthalten sind, so wird die normale Tension des Wasserdampfes bei 100° und 760 mm Druck um 4 resp. 21 und 43 mm. Quecksilberhöhe vermindert und Bildung von Eis findet nicht bei 0°, sondern bei —0°,58, resp.—2°,91 und —6°,10 statt. Diese Zahlen[49]) sind dem Gehalte an gelöstem

---

der Zersetzungsprodukte der bestimmten Verbindungen sind, deren Entstehung den Lösungsprozess bedingt. Indem nun das Wasser sich in Form von Eis oder Dampf ausscheidet, bildet es mit der Lösung ein heterogenes System (von Körpern in verschiedenen Aggregatzuständen), wie dies z. B. bei der Bildung eines unlöslichen oder flüchtigen Körpers bei doppelten Umsetzungen stattfindet.

47) Ist der gelöste Körper gar nicht (wie Salz, Zucker) oder nur wenig flüchtig, so gehört die gesammte Tension des ausgeschiedenen Dampfes dem Wasser an; beim Verdampfen der Lösung eines flüchtigen Körpers (z. B. eines Gases oder einer flüchtigen Flüssigkeit) dagegen entfällt auf das Wasser nur ein proportionaler Theil der Dampftension, die zusammengesetzt wird aus dem Druck der Dämpfe des Wassers und des gelösten Körpers. Die meisten Beobachtungen beziehen sich auf den ersteren Fall, den letzteren untersuchte Konowalow (1881), welcher zeigte, dass bei gegenseitiger Löslichkeit zweier flüchtiger Flüssigkeiten, wenn zwei Schichten gesättigter Lösungen entstehen (wie bei Wasser und Aether, siehe Anmerk. 20), die Dampfspannung beider Lösungen dieselbe ist (im gegebenen Fall 431 mm Quecksilber bei 19°,8). Ferner fand Konowalow, dass bei Lösungen von Flüssigkeiten, die in allen Verhältnissen mit einander mischbar sind, die Dampfspannung in gewissen Fällen grösser (bei Lösungen von Weingeist in Wasser), in andern kleiner (bei Lösungen von Ameisensäure in Wasser) ist, als diejenige, welche einer geradlinigen (dem Gehalte an gelöster Substanz proportionalen) Veränderung der Dampfspannung — von der des Wassers zu derjenigen der gelösten Substanz — entsprechen würde. Eine 70-prozentige Lösung von Ameisensäure z. B. besitzt bei allen Temperaturen geringere Dampfspannung als reines Wasser oder reine Ameisensäure. Die Dampftension der Lösung ist in solchen Fällen also niemals gleich der Summe der Dampftensionen beider Flüssigkeiten, wie dies schon Regnault gezeigt hat, der diesen Fall von dem der Verdampfung einer Mischung von in einander unlöslichen Flüssigkeiten unterschied, Beim Lösen findet also eine Wechselwirkung statt, welche die den Flüssigkeiten im isolirten Zustande eigene Dampfspannung vermindert: dies steht denn auch vollkommen mit der Annahme im Einklange, dass in den Lösungen Verbindungen ihrer Bestandtheile entstehen, ein Vorgang, bei welchem stets eine Abnahme der Dampfspannung beobachtet wird.

48) Der Gehalt an gelöster Substanz wird gewöhnlich in Gewichtsmengen derselben auf 100 Th. Wasser ausgedrückt. Es wäre, allem Anscheine nach, bequemer die Menge der gelösten Substanz in einem bestimmten Volum der Lösung, also z. B. in einem Liter, anzugeben. Die verschiedenen Ausdrucksweisen für die Zusammensetzung von Lösungen finden sich in meinem in Anm. 19 erwähnten Werke.

49) Beobachtungen über die Aenderungen der Dampftension von Lösungen haben viele Forscher angestellt; am meisten bekannt sind die Untersuchungen von



Salz (1, 5 und 10 auf 100 Wasser) nahezu proportional. Weitere Beobachtungen haben sodann ergeben, dass das Verhältniss der Dampftensions-Erniedrigung zur Tension des Dampfes reinen Wassers bei verschiedenen Temperaturen für eine gegebene Lösung eben-

---

Wüllner (1858—1860) und von Tammann (1887). Zahlreiche Beobachtungen über die Eisbildungstemperatur für verschiedene Lösungen sind von Blagden (1788), Rüdorff (1861), Coppet (1871) ausgeführt worden; besonderes Interesse erlangten diese Untersuchungen durch die Arbeiten von Raoult, der 1882 die Lösungen in Wasser, später auch in anderen leicht gefrierenden Flüssigkeiten, wie Benzol C^6H^6 (Schmelzpunkt 4°,96), Essigsäure $C^2H^4O^2$ (16°,75) u. a., untersuchte. Er bestimmte die Gefriertemperatur der Lösungen vieler gut untersuchter Kohlenstoffverbindungen und fand, dass ein bestimmtes einfaches Verhältniss zwischen dem Molekulargewicht des gelösten Körpers und der Krystallisationstemperatur des Lösungsmittels besteht. Auf die Anwendung der Resultate Raoult's zur Bestimmung des Molekulargewichts werden wir weiter unten zurückkommen, hier wollen wir nur das Ergebniss seiner Untersuchungen zusammenfassen. Wenn in 100 Grammen eines Lösungsmittels der hundertste Theil des der Formel entsprechenden Molekulargewichtes eines Körpers (in Grammen) gelöst wird, so wird der Gefrierpunkt für Wasser um 0°,185, für Benzol um 0°,49, für Essigsäure um 0°,39, oder um das doppelte dieser Menge erniedrigt. Da nun bei verdünnten Lösungen die Gefrierpunktserniedrigung dem Gehalte an gelöster Substanz proportional ist, so lässt sich dieselbe aus den angeführten Zahlen für alle andere (verdünnte) Lösungen berechnen. Die der Formel des Acetons, C^3H^6O, entsprechende Gewichtsmenge ist 58; Lösungen von 2,42 g, 6,22 g und 12,35 g Aceton in 100 g Wasser gefrieren (nach Beckmann) bei — 0°,770, — 1°,930 und — 3°,820, woraus die Gefrierpunktserniedrigung für je 0,58 g Aceton auf 100 g Wasser sich zu 0°,185 resp. 0°,180 und 0°,179 berechnet. Es ist zu bemerken, dass das Gesetz der Proportionalität (zwischen der Gefrierpunktserniedrigung, dem Gehalt an gelöstem Körper und dem Molekulargewicht dieses letzteren) im Allgemeinen nur annähernd zutrifft und nur auf schwache Lösungen Anwendung findet.

Wir müssen bemerken, dass diese Untersuchungen ein ganz besonderes theoretisches Interesse erlangten, nachdem der Zusammenhang zwischen der Erniedrigung der Dampftension, der Gefrierpunktserniedrigung, dem osmotischen Druck (Van't Hoff Anm. 19) und der galvanischen Leitungsfähigkeit entdeckt worden war. Wir wollen daher noch in Kürze die Ausführung der diesbezüglichen Bestimmungen beschreiben und einige theoretische Ergebnisse anführen.

Zur **Bestimmung der Temperatur der Eisbildung** (oder der Krystallisation anderer Lösungsmittel) bereitet man sich eine Lösung von bestimmtem Gehalte und giesst dieselbe in ein cylindrisches Gefäss, das in ein anderes ebensolches Gefäss in der Weise gebracht wird, dass zwischen beiden eine Luftschicht bleibt, welche (als schlechter Wärmeleiter) zu rasche Temperaturänderungen verhindert. In die Lösung taucht man die Kugel eines sehr empfindlichen (und verificirten) Thermometers und einen zum Mischen der Flüssigkeit dienenden gebogenen Platindraht. Der ganze Apparat wird unter fortwährendem Mischen der Lösung so lange abgekühlt (durch Umgeben mit einer Kältemischung), bis sich Eiskrystalle auszuscheiden beginnen. Wenn auch die Temperatur anfangs etwas tiefer fällt, so wird sie, sobald Eisbildung eintritt, konstant. Lässt man die Flüssigkeit sich etwas erwärmen, kühlt sie dann von neuem ab und beobachtet wiederum die Gefriertemperatur (d. h. den höchsten Stand des Quecksilbers im Thermometer während der Krystallbildung, so gelangt man zu genauen Resultaten. Ist die Masse der Lösung bedeutend, so beschleunigt man die Bildung von Eis durch Einführen eines kleinen Eiskrystalles (der die Zusammensetzung der Lösung nur in ganz unmerklichem

falls eine fast konstante Grösse bildet[50]) und dass für verschiedene (verdünnte) Lösungen das Verhältniss zwischen der Erniedrigung der Dampftension und des Gefrierpunktes ein ziemlich konstantes ist[51]).

Die Verminderung der Dampftension von Lösungen erklärt die Erhöhung der Siedetemperatur des Wassers beim Lösen von nicht

---

Maasse verändert) in die etwas unterkühlte Lösung. Die Beobachtung muss unter Bildung einer möglichst geringen Menge von Krystallen ausgeführt werden, da sonst die Ausscheidung derselben die Zusammensetzung der Lösung verändert; es muss ferner der Zutritt von Feuchtigkeit aus der Luft in den Apparat vermieden werden, damit keine Veränderungen in der Zusammensetzung der Lösung und den Eigenschaften des Lösungsmittels (z. B. bei Essigsäure) eintreten.

Diese im Grunde so einfachen Bestimmungen erlangten ein ausserordentliches theoretisches Interesse, als Van't Hoff (Anmerk. 19) nachwies, dass die hierbei erlangten Resultate vollkommen mit denen übereinstimmen, zu welchen die Beobachtung des osmotischen Druckes führt. Die letzteren Beobachtungen haben gezeigt, dass molekulare (d. h. den Formeln entsprechende) Mengen verschiedener Stoffe in Lösungen einen osmotischen Druck ausüben, der entweder gleich einer Atmosphäre ($i = 1$) ist, oder das i-fache einer Atmosphäre beträgt. Die Grösse i, welche durch Beobachtungen des osmotsichen Druckes in wässerigen Lösungen bestimmt wird, kann gleichfalls aus den Gefrierpunktserniedrigungen abgeleitet werden, indem man die einem Gehalte von 1 Gramm Substanz in 100 g Wasser entsprechende Erniedrigung mit dem Molekulargewicht (welches durch die Molekularformel ausgedrückt wird) multiplizirt und durch die Zahl 18,5 dividirt. Auf Grund der oben für Aceton gegebenen Zahlen findet man, dass für 1 g desselben die Gefrierpunkterniedrigung 0°,318 beträgt; multiplizirt man mit dem Molekulargewicht (58) und dividirt durch 18,5, so findet man dass $i = 1$ ist. Für Zucker und viele andere Stoffe (z. B. $MgSO^4$, CO^2 u. a.) führen beide Methoden ebenfalls zu einem sich der Eins nähernden Werthe. Für KCl, NaCl, KJ, KNO^3 u. a. ist i grösser als 1, aber kleiner, als 2; für H^2SO^4, HCl, $NaNO^3$, CaN^2O^6 u. a. nähert es sich 2; für $BaCl^2$, $MgCl^2$, K^2CO^3, $K^2Cr^2O^7$ u. a. ist es grösser, als 2, aber kleiner, als 3. Weitere Beobachtungen müssen zeigen, ob diese Resultate allgemeine Geltung besitzen und werden wahrscheinlich diese bemerkenswerthen, bis jetzt nur erst konstatirten Verhältnisse aufklären.

50) Es wurde dies von Gay-Lussac, Prinsep und Babo aufgestellt und ist bis zu einem gewissen Grade durch spätere Beobachtungen bestätigt worden. Man zieht demnach nicht die Erniedrigung der Dampftension selbst ($p - p'$) in Betracht, sondern den Quotienten $\left(\frac{p - p'}{p}\right)$, wobei p die Dampftension des Wassers bezeichnet. Es ist zu bemerken, dass da, wo keine chemische Wechselwirkung stattfindet, auch keine oder nur eine höchst geringe (Anm. 33) und dann auch dem Gehalte an gelöster Substanz nicht proportionale Erniedrigung der Dampfspannung beobachtet wird. Die Dampfspannung der Mischung ist dann, nach dem Dalton'schen Gesetz, gleich der Summe der Dampfspannungen der Bestandtheile. Mischungen von in einander unlöslichen Flüssigkeiten (z. B. Wasser und Chlorkohlenstoff) sieden daher niedriger, als die leichter flüchtige der sie zusammensetzenden Flüssigkeiten (Magnus, Regnault).

51) Wird in unserem Beispiele die Erniedrigung der Dampftension durch die Dampftension des Wassers dividirt, so erhält man Zahlen, welche (etwa) 105-mal geringer sind, als die Grösse der Gefrierpunktserniedrigung. Dieses Verhältniss wurde von Guldberg auf Grund der mechanischen Wärmetheorie abgeleitet und bestätigte sich später an vielen untersuchten Lösungen.



flüchtigen festen Körpern. Da nun der Dampf dieselbe Temperatur besitzt wie die Flüssigkeit, aus der er entsteht, so erhält man aus solchen Lösungen überhitzten Dampf. Eine gesättigte Lösung von gewöhnlichem Kochsalz siedet bei 108°,4, eine Lösung von 335 Theilen Salpeter in 100 Theilen Wasser bei 115°,9, eine solche von 325 Theilen Chlorcalcium bei 179° (bei Bestimmung der Temperatur durch Eintauchen der Thermometerkugel in die Flüssigkeit). Diese Erhöhung der Siedetemperatur beweist wiederum, dass in den Lösungen zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Körper eine chemische Anziehung besteht. Noch deutlicher wird dies in den Fällen, wo die Lösung höher siedet, als das Wasser und der in demselben gelöste flüchtige Körper (z. B. Salpetersäure oder Ameisensäure), oder wo selbst Lösungen von Gasen (Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff) oberhalb 100° sieden.

Die Ausscheidung von reinem Eis aus wässerigen Lösungen [52]) erklärt die den Seefahrern längst bekannte Erscheinung, dass das Eis der Ozeane beim Schmelzen süsses Wasser gibt; ferner auch den Umstand, dass beim Gefrierenlassen von Salzwasser, ebenso wie beim Eindampfen desselben die Soole salzreicher wird. In kalten Landstrichen lässt man daher bei Gewinnung von Salz aus Meerwasser letzteres frieren und dampft die konzentrirte Lösung dann ein.

Wenn aus einer Lösung das Wasser entfernt wird (durch Verdampfen bei verschiedenen Temperaturen oder durch Eisbildung) so muss eine gesättigte Lösung entstehen und schliesslich der darin gelöste Körper sich ausscheiden. Ebenso muss eine Lösung, welche bei einer bestimmten Temperatur gesättigt war, einen Theil des gelösten Körpers ausscheiden, wenn sie durch Abkühlung [53]) auf eine solche Temperatur gebracht

---

52) Fritzsche hat gezeigt, dass die Lösungen vieler Farbstoffe farbloses Eis geben, ein deutlicher Beweis dafür, dass nur das Wasser, ohne Beimengung der gelösten Substanz, in den festen Zustand übergeht, obgleich die Möglichkeit auch des Gegentheils nicht ausgeschlossen erscheint.

53) Da die Löslichkeit einiger Stoffe (z. B. des Coniins, des schwefelsauren Ceriums u. a.) mit der Zunahme der Temperatur abnimmt (in gewissen Grenzen, siehe Anm. 24), so scheiden sich solche Stoffe aus ihren gesättigten Lösungen nicht beim Abkühlen, sondern beim Erwärmen aus. So z. B. wird eine bei 70° gesättigte Lösung von schwefelsaurem Mangan $MnSO^4$ bei weiterem Erhitzen trübe. Die Ausscheidung von gelöster Substanz bei Temperaturänderungen bietet ein bequemes Mittel zur Bestimmung des Löslichkeitskoëffizienten; dasselbe wurde auch von W. Alexejew zu diesem Zweck in vielen Fällen benutzt. Die Beobachtungsmethode ist im Grunde dieselbe wie bei den Gefrierpunktsbestimmungen. Aus den Lösungen von Salzen (z. B. von $CaSO^4$, $MnSO^4$), die sich beim Erwärmen ausscheiden, erhält man durch Abkühlen Eis und durch Erwärmen — Salz in festem Zustande. Hieraus ergibt sich, dass die Ausscheidung von gelöster Substanz eine gewisse Analogie mit der Ausscheidung von Eis aus Lösungen bietet: in beiden Fällen entsteht aus einem homogenen (flüssigen) ein heterogenes (aus einem flüssigen und einem festen Körper bestehendes) System.

wird, bei welcher das Wasser die vorhandene Substanzmenge nicht mehr in Lösung zu halten vermag. Wenn die Ausscheidung beim Abkühlen einer gesättigten Lösung oder beim Eindampfen langsam vor sich geht, so entstehen sehr häufig **Krystalle** des gelösten Körpers. Dieses ist auch die gewöhnliche Art der Darstellung von Krystallen löslicher Körper. Einige feste Körper scheiden sich aus ihren Lösungen sehr leicht in schön ausgebildeten, manchmal eine bedeutende Grösse erreichenden Krystallen aus; z. B. Seignettesalz, schwefelsaures Nickel, gewöhnlicher Alaun, Soda, Chromalaun, Kupfervitriol, rothes Blutlaugensalz und viele andere Salze. Sehr wichtig ist hierbei auch der Umstand, dass viele feste Körper bei der Ausscheidung aus wässrigen Lösungen einen Theil des Wassers zurückhalten und wasserhaltige Krystalle geben. Das in den Krystallen zurückgehaltene Wasser wird **Krystallisationswasser** genannt. Alaune, Vitriole, Glaubersalz, Bittersalz enthalten solches Krystallisationswasser, andere Körper dagegen bilden wasserfreie Krystalle, so z. B. Salmiak, Kochsalz, Salpeter, chlorsaures Kalium oder Berthollet'sches Salz, Höllenstein oder salpetersaures Silber, Zucker u. a. Ein und derselbe Körper kann sich aus seinen Lösungen, je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallbildung erfolgt, entweder mit einem Gehalt an Krystallisationswasser oder wasserfrei ausscheiden. So z. B. enthält Kochsalz kein Krystallisationswasser, wenn es bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur krystallisirt; bei niedrigeren Temperaturen aber, unterhalb — 5°, scheiden sich Kochsalz-Krystalle aus, die in 100 Theilen 38 Theile Wasser enthalten. Es können ferner die bei verschiedenen Temperaturen aus den Lösungen entstehenden Krystalle eines Körpers verschiedene Mengen Krystallisationswasser enthalten. Wir ersehen daraus, dass ein in Wasser gelöster fester Körper mit demselben Verbindungen von verschiedener Eigenschaft und Zusammensetzung bilden kann, welche sich im festen Zustande ebenso ausscheiden lassen, wie viele gewöhnliche chemische Verbindungen. Es offenbart sich dieses durch eine Menge von Eigenschaften und Erscheinungen, welche den Lösungen zukommen, und lässt voraussetzen, dass in den Lösungen ebensolche oder wenigstens ähnliche Verbindungen des Lösungsmittels mit dem gelösten Körper, aber in flüssigem und theilweise zersetztem Zustande vorhanden sind. Häufig wird dies schon durch die **Farbe der Lösungen** bestätigt. Kupfervitriol bildet blaue Krystalle, welche Krystallisationswasser enthalten; durch Glühen dieser Krystalle scheidet sich das Wasser aus und das wasserfreie Salz bleibt als weisses Pulver zurück. Die blaue Farbe ist also der Verbindung des Salzes mit Wasser eigen und da die Lösungen von Kupfervitriol stets von blauer Farbe sind, so müssen sie eine den wasserhaltigen Krystallen des

Kupfervitriols ähnliche Verbindung enthalten. Die Krystalle von Kobaltchlorür lösen sich in wasserfreien Flüssigkeiten, z. B. in wasserfreiem Weingeist, mit blauer Farbe, im Wasser geben sie dagegen rothe Lösungen. Die sich aus der wässerigen Lösung ausscheidenden Krystalle des Kobaltchlorürs enthalten nach den Bestimmungen von Potilitzin, sechsmal mehr Wasser ($CoCl^2 6H^2O$) auf eine gegebene Menge wasserfreien Salzes, als die violetten Krystalle ($CoCl^2 H^2O$), welche beim Verdampfen der weingeistigen Lösung sich bilden.

Auf das Vorhandensein von besonderen Verbindungen der gelösten Körper mit Wasser in den Lösungen deuten ferner: die übersättigten Lösungen, die sogen. Kryohydrate, die konstant siedenden Lösungen einiger Säuren und endlich die Eigenschaften der Verbindungen mit Krystallisationswasser, welche beim Studium der Lösungen gleichfalls in Betracht zu ziehen sind.

Uebersättigte Lösungen entstehen beim Abkühlen der gesättigten Lösungen einiger Salze[54]), wobei unter bestimmten Umständen der Ueberschuss an gelöster Substanz in Lösung bleiben kann und sich nicht, wie es in der Regel geschieht, ausscheidet. Sehr viele Körper besitzen die Fähigkeit solche Lösungen zu geben, besonders aber das schon früher erwähnte Glaubersalz oder schwefelsaure Natrium Na^2SO^4. Wenn man Wasser bei Siedetemperatur mit Glaubersalz sättigt, die Lösung von dem überschüssigen Salz abgiesst, einige Zeit kocht und, während sie noch im Kochen ist, das Gefäss dicht verschliesst, entweder zuschmilzt oder mit Baumwolle verstopft oder auf die Flüssigkeit eine Oelschicht giesst, so kann die Lösung auf die gewöhnliche Temperatur und selbst bedeutend niedriger abgekühlt werden, ohne dass eine Ausscheidung von Glaubersalz erfolgt, während, wenn die angedeuteten Vorsichtsmassregeln nicht beachtet werden, Krystalle von der Zusammensetzung $Na^2SO^4 10H^2O$, also mit einem Gehalt von 180 Wasser auf 142 wasserfreies Salz, entstehen. Die übersättigte Lösung kann in dem Gefässe bewegt werden, ohne dass Krystallisation erfolgt und die Menge des gelösten Salzes bleibt dieselbe, wie bei der höheren Temperatur, bei welcher die Lösung hergestellt wurde. Krystallisation erfolgt aber sofort, wenn das Gefäss geöffnet und ein Krystall von Glaubersalz in dasselbe geworfen wird[55]). Bei der sehr raschen Bildung

54) Am leichtesten geben übersättigte Lösungen diejenigen Salze, welche sich aus ihren Lösungen mit Krystallisationswasser ausscheiden; die Erscheinung ist aber viel allgemeiner, als früher angenommen wurde. Die ersten Angaben über solche Lösungen machte im vorigen Jahrhundert Löwitz in Petersburg. Zahlreiche Beobachtungen haben sodann gezeigt, dass die übersättigten Lösungen sich von den gewöhnlichen nicht wesentlich unterscheiden, denn ihr spezifisches Gewicht, ihre Dampftension, ihr Gefrierpunkt u. s. w. ändern sich nach denselben Gesetzen.

55) Da in der Luft, wie unmittelbare Versuche lehren, kleine Kryställchen verschiedener Salze, darunter auch Glaubersalz, wenn auch in höchst geringer



der Krystalle lässt sich auch eine sehr bedeutende Erwärmung beobachten, da der Uebergang des Salzes aus dem flüssigen in den festen Zustand von Wärmeentwickelung begleitet wird. Die Erscheinung ist bis zu einem gewissen Grade derjenigen analog, bei welcher sich Wasser unterhalb 0° (sogar bis auf — 10°) abkühlen lässt ohne zu gefrieren, und bei welcher dann die Erstarrung unter bestimmten Bedingungen plötzlich und unter Wärmeentwickelung erfolgt. Uebrigens ist die Erscheinung der Uebersättigung von Lösungen ein komplizirterer Vorgang, als der soeben erwähnte. So z. B. scheidet eine übersättigte Glaubersalzlösung beim Abkühlen Krystalle von der Zusammensetzung $Na^2SO^4 7H^2O$ aus[56]), d. h. eine Verbindung mit einem Gehalte von

Menge, enthalten sind, so kann in einem offen an der Luft stehenden Gefässe Krystallisation der übersättigten Glaubersalzlösung erfolgen. Uebersättigte Lösungen einiger anderer Salze, z. B. des essigsauren Bleies, krystallisiren dagegen unter dem Einflusse der atmospärischen Luft nicht. Nach den Beobachtungen von Lecoq de Boisbaudran, Gernez u. a. können nicht nur Krystalle des in der übersättigten Lösung enthaltenen Salzes, sondern auch Krystalle isomorpher Salze die Krystallisation der Lösung hervorrufen. So z. B. krystallisirt schwefelsaures Nickel aus übersättigten Lösungen bei der Berührung mit Krystallen der entsprechenden Salze von Mg, Cu, Co, Mn. Bei der Berührung mit einem Krystall erfolgt die Krystallisation einer übersättigten Lösung strahlenförmig von dem Krystall ausgehend mit einer bestimmten Geschwindigkeit, wobei selbstverständlich jeder entstehende Krystall wiederum zum Ausgangspunkte neuer Krystallbildung wird. Die Erscheinung erinnert an die Entwickelung von Organismen aus Keimen. Aehnliches wird durch Aehnliches angezogen und gestaltet sich zu bestimmten ähnlichen Formen.

56) Die gegenwärtig am meisten verbreitete Vorstellung ist die, dass übersättigte Lösungen homogene Systeme darstellen, welche in heterogene (aus einem festen und einem flüssigen Körper bestehende) übergehen, ebenso wie unterkühltes Wasser Eis und Wasser gibt, oder wie überschmolzener rhombischer Schwefel bei Berührung mit rhombischen Schwefelkrystallen in die rhombische und bei Berührung mit monoklinen Krystallen in die monokline Modifikation übergeht. Obgleich diese Vorstellung sehr viele der die Uebersättigung begleitenden Erscheinungen erklärt, so deutet doch z. B. beim Glaubersalz die Bildung des weniger beständigen 7 Wassermolekeln enthaltenden Salzes, anstatt des beständigeren mit 10 Wassermolekeln krystallisirenden, darauf hin, dass hier eine von der gewöhnlichen abweichende Struktur der übersättigten Lösungen anzunehmen ist. Stscherbatscheff behauptet auf Grund seiner Untersuchungen, dass die Lösung des 10 Wassermolekeln enthaltenden Glaubersalzes beim Verdampfen ohne Erhitzen Krystalle mit 10 Wassermolekeln gibt, während beim Erhitzen über 33° eine übersättigte Lösung entsteht und das 7 Wassermolekeln enthaltende Salz sich bildet, so dass also ein verschiedener Zustand des Salzes in gewöhnlichen und übersättigten Lösungen anzunehmen wäre. Um diese Annahme zu rechtfertigen, müssten aber solche Merkmale gefunden werden, welche erlauben würden, die (nach dieser Anschauung isomeren) Lösungen des 10 und des 7 Wassermolekeln enthaltenden Salzes von einander zu unterscheiden, was aber bis jetzt trotz aller Mühe nicht gelungen ist. Ferner wäre in allen übersättigten Lösungen die Existenz von besonderen Modifikationen von Krystallhydraten zu erwarten, bis jetzt ist aber nichts derartiges bekannt (obgleich es wol möglich ist). Es ist anzunehmen, dass der Zusammenhang zwischen der leichten Schmelzbarkeit des 10 Wassermolekeln enthaltenden Salzes (wie überhaupt der Salze, welche leicht übersättigte Lösungen

142 Th. wasserfreien Salzes auf 126 Th. Wasser und nicht 180 Th., wie in dem zuerst erwähnten Salze. Die Krystalle des 7 Wassermolekeln enthaltenden Salzes sind nicht beständig, es genügt sie mit einem Krystall des 10 Wassermolekeln enthaltenden Salzes, oder häufig selbst mit einem fremden festen Körper zu berühren, um ein Trübwerden der Lösung infolge der Entstehung eines Gemisches von wasserfreiem und wasserhaltigem Salz hervorzurufen. Offenbar können sich also zwischen dem Wasser und dem gelösten Körper Gleichgewichtszustände verschiedener Art und von grösserer oder geringerer Stabilität einstellen, von denen die Lösungen nur ein spezieller Fall sind [57]).

geben und verschiedene Krystallhydrate bilden) und der Zersetzbarkeit dieses Salzes beim Schmelzen (d. h. der Bildung von wasserfreiem Salz) bei dem Vorgang eine Rolle spielen. Da die Krystallhydrate gewisser Salze (Alaun, Bleizucker, Chlorcalcium) ohne Zersetzung schmelzen, während andere, wie das Na^2SO^4 $10 H^2O$, sich dabei zersetzen, so ist letzteren möglicherweise ein solcher Gleichgewichtszustand (der Molekeln) eigen, der bei höheren Temperaturen, als der des Schmelzpunktes, nicht mehr bestehen kann. Würde durch den Versuch festgestellt, dass das 7 Wassermolekeln enthaltende Glaubersalz beim Abkühlen der Lösung, noch ehe die Temperatur von 33° erreicht ist, auszukrystallisiren anfängt und später die Krystalle nur wachsen, so liessen sich alle Eigenschaften der übersättigten Glaubersalzlösungen ausschliesslich durch Unterkühlung erklären. Bis jetzt sind aber diese Fragen, trotz der äusserst zahlreichen Untersuchungen, bei weitem noch nicht entschieden. Ich bemerke noch, dass beim Schmelzen der Krystalle des 10 Wassermolekeln enthaltenden Salzes sich neben festem wasserfreiem Salz eine übersättigte Lösung bildet, welche Krystalle mit 7 Molekeln Wasser gibt, so dass der Uebergang des 10 Wassermolekeln enthaltenden in das 7 Wassermolekeln enthaltende Salz, und umgekehrt, unter gleichzeitiger Bildung von wasserfreiem (vielleicht eine Molekel Wasser enthaltendem) Salz vor sich geht.

Die Untersuchungen von Pickering (1887) über die Wärmemengen, welche beim Lösen von wasserhaltigen und wasserfreien Salzen bei verschiedenen Temperaturen entwickelt werden, führen zu der Annahme, dass bei einer bestimmten Temperatur die Verbindungswärme des Salzes mit Wasser gleich Null ist, dass also wahrscheinlich überhaupt keine solche Verbindung entsteht. So z. B. werden beim Lösen von 100 g (Grammmolekulargewicht) wasserfreier Soda Na^2CO^3 in 7200 g (= 400 H^2O) Wasser bei 4° 4300 Calorien, bei 16° 5300 Cal., bei 25° 5850 Cal. entwickelt (in anderen Fällen wird ebenfalls ein Wachsen der Lösungswärme bei zunehmender Temperatur beobachtet). Nimmt man dagegen das Krystallhydrat Na^2CO^3 $10H^2O$, so findet (auf dieselbe Menge wasserfreier Soda berechnet) Wärmeabsorption statt: bei 4° von — 16250 Cal., bei 16° von — 16150 Cal. und bei 25° von — 16300 Cal. Da hierbei ein Theil der Wärme absorbirt wird, weil das Krystallisationswasser in festem Zustande genommen wird und erst beim Lösen in den flüssigen Zustand übergeht, so bringt Pickering die latente Schmelzwärme des Eises in Abzug und findet auf diese Weise, dass in dem angeführten Falle die Wärmeabsorption bei 4° — 1700 Cal., bei 16° — 600 Cal. und bei 25° — 0 Cal. beträgt. Hieraus berechnet sich die Bildungswärme des Krystallhydrates oder die Verbindungswärme von Na^2CO^3 mit $10H^2O$ (durch Subtraktion der letzteren Zahlenreihe von der ersten) bei 4° zu + 6000 Cal., bei 16° zu + 5900 Cal. und bei 25° zu + 5850 Cal., sie nimmt also, wenn auch nur wenig, mit steigender Temperatur ab. Möglicherweise sind für das Na^2SO^4 bei 33° die Verbindungswärmen mit 10 H^2O und mit $7H^2O$ gering und kaum zu unterscheiden.

57) Die **Emulsionen**, milchähnliche Gemische von Lösungen gummiartiger Kör-



Beim Abkühlen unter 0° scheiden Salzlösungen entweder Eis oder Krystalle von Salz (gewöhnlich mit Krystallisationswasser) aus; bei einer gewissen Konzentration jedoch, die durch vorhergehendes Ausscheiden von Eis erreicht werden kann, erstarren sie in ihrer ganzen Masse. Die so entstehenden festen Verbindungen werden Kryohydrate genannt. Meine 1868 ausgeführten Untersuchungen über Kochsalzlösungen haben gezeigt, dass dieselben vollständig erstarren, wenn sie die Zusammensetzung $NaCl + 10H^2O$ (58,5 Th. Salz auf 180 Th. Wasser) haben und zwar bei einer Temperatur von etwa — 23°. Die erstarrte Lösung schmilzt bei dieser Temperatur und sowol der flüssig gewordene Theil, als auch die übrige feste Masse behalten die nämliche oben angegebene Zusammensetzung. Guthrie (1874—1876) erhielt die Kryohydrate vieler anderen Salze und zeigte, dass einige derselben, wie das soeben beschriebene, sich bei relativ niedrigen Temperaturen bilden, während andere (z. B. die des Sublimats, des Alauns, des Berhtollet'-

per mit öligen Flüssigkeiten, in welchen letztere in Form kleiner, unter dem Mikroskop aber deutlich wahrnehmbarer, Tröpfchen suspendirt sind, bieten uns ein Beispiel mechanischer Gemische, welche mit den Lösungen wohl Aehnlichkeit zeigen, aber dennoch deutliche Unterschiede aufweisen. Es gibt aber Lösungen, welche den Emulsionen dadurch sehr nahe stehen, dass die in ihnen gelösten Stoffe sich mit besonderer Leichtigkeit ausscheiden lassen. Es ist z. B. schon seit lange bekannt, dass die besondere Modifikation des Berlinerblaus: $KFe^2(CN)^6$, welche sich in reinem Wasser löst, durch die geringsten Mengen vieler Salze in den unlöslichen Zustand übergeführt wird und gerinnt. Werden Schwefelkupfer CuS, Schwefelcadmium CdS, Schwefelarsen As^2S^3 und andere Schwefelmetalle durch doppelte Umsetzung dargestellt, indem man die Lösung eines Salzes dieser Metalle mit Schwefelwasserstoff fällt und das Schwefelmetall sorgfältig auswäscht (durch Dekantation, Absetzenlassen, Abgiessen der Flüssigkeit vom Niederschlage, Aufgiessen von schwefelwasserstoffhaltigem Wasser u. s. w.), so gehen diese in Wasser unlöslichen Schwefelmetalle, wie Schulze, Spring, Prost u. a. gezeigt haben, in durchsichtige (bei Hg, Pb, Ag — rothbraune, bei Cu, Fe — grünlichbraune, bei Cd, In — gelbe und bei Zn — farblose) Lösungen über, die sich längere Zeit halten (je verdünnter, um so länger), sogar gekocht werden können, mit der Zeit aber immer gerinnen, d. h. den gelösten Körper in unlöslichem Zustande, manchmal sogar in krystallinischem ausscheiden (wonach ein Uebergang in den löslichen Zustand gar nicht mehr möglich ist). Die geringsten Mengen von Salzen, namentlich des Aluminiums oder des in Lösung befindlichen Metalls, bringen solche Lösungen zum Gerinnen. Graham u. a. Forscher haben nachgewiesen, dass die Kolloïde (Anm. 18) die Fähigkeit besitzen Lösungen zu bilden, welche **Hydresole** oder **Lösungen gallertartiger Kolloïde** genannt werden; beim Thonerde- und Kieselerdehydrat werden wir noch Gelegenheit haben auf diese Art von Lösungen zurückzukommen.

Bei dem heutigen Zustande unserer Kenntniss der Lösungserscheinungen können wir Lösungen der soeben beschriebenen Art als Uebergangsformen zu den Emulsionen betrachten. Eine richtige Vorstellung von diesen Lösungen wird sich aber erst dann gewinnen lassen, wenn das Verhältniss derselben zu den gewöhnlichen und übersättigten Lösungen, mit welchen sie in gewissen Punkten übereinstimmen, genauer erforscht sein wird. Wir bemerken noch, dass Lösungen selbst löslicher Kolloïde beim Abkühlen unter 0° sofort gefrieren und keine Kryohydrate nach Guthrie bilden.

schen Salzes, verschiedener Kolloïde) schon bei unbedeutender Abkühlung, bei — 2° und sogar höherer Temperatur entstehen; die Kryohydrate dieser letzteren Kategorie enthalten sehr viel Wasser. Es ist anzunehmen, dass diese zwei Arten von Kryohydraten sich wesentlich von einander unterscheiden, ein endgiltiges Urtheil lässt sich aber darüber nicht fällen, da wir noch weit entfernt sind über ein genügendes Thatsachenmaterial zu verfügen [58]). Uebrigens sind die Kryohydrate des Kochsalzes mit 10 Molekeln Wasser und des salpetersauren Natriums[59]) mit 7 Molekeln (d. h. 85 Salz auf 126 Wasser) unstreitig als bestimmte Verbindungen anzusehen, welche unverändert aus dem festen in den flüssigen Zustand — und umgekehrt — übergehen können; wir sind also berechtigt anzunehmen, dass wir in den Kryohydraten Lösungen vor uns haben, die nicht nur beim Abkühlen sich nicht zersetzen, sondern die auch stets eine ganz bestimmte Zusammensetzung behalten und somit von neuem auf das Vorhandensein eines Gleichgewichtszustandes zwischen Lösungsmittel und gelöstem Körper hinweisen.

Die Bildung von bestimmten, wenn auch wenig beständigen Verbindungen beim Lösen wird auf das handgreiflichste durch die bedeutende Verminderung der Dampftension und Erhöhung der Siedetemperatur beim Lösen einiger flüchtiger Flüssigkeiten und Gase im Wasser bewiesen. Der Jodwasserstoff HJ z. B.

58) Auf Grund seiner Untersuchungen hält Offer (1880) die Kryohydrate für einfache Gemische von Eis und Salz, welche eine konstante Schmelztemperatur besitzen, analog den Legirungen mit konstanter Schmelztemperatur und den Flüssigkeitslösungen mit konstantem Siedepunkt (s. Anm. 60). Offer erklärt aber nicht, in welchem Zustande das Kochsalz z. B. im Kryohydrate $NaCl + 10H^2O$ enthalten ist. Bei Temperaturen über — 10° scheidet sich das Kochsalz in wasserfreien Krystallen aus, in der Nähe dieses Temperaturgrades dagegen mit Krystallisationswasser in Krystallen von der Zusammensetzung $NaCl\ 2H^2O$; daher erscheint es höchst unwahrscheinlich, dass bei noch niedrigeren Temperaturen Ausscheidung von wasserfreien Krystallen stattfindet. Nimmt man aber im Kryohydrat die Existenz eines Gemisches von $NaCl\ 2H^2O$ und Eis an, so bleibt es unerklärlich, warum nicht einer dieser Körper früher schmilzt, als der andere. Wenn nun auch Weingeist aus der festen Masse des Kryohydrates Wasser auszieht, so beweist das durchaus nicht die Anwesenheit von Eis, denn der Weingeist entzieht Wasser den Krystallen sehr vieler wasserhaltiger Verbindungen bei der Schmelztemperatur derselben. Ferner lehrt der Versuch, dass ein im flüssigen Zustande sehr vorsichtig abgekühltes Kryohydrat, beim Einführen eines Eiskrystalls kein Eis ausscheidet, was der Fall sein müsste, wenn beim Erstarren des Kryohydrates ein Gemisch von Eis und Salz entstände.

In Bezug auf die Kryohydrate will ich noch hinzufügen, dass ich bei der Untersuchung der wässerigen Lösungen von Weingeist (s. Anm. 19) aus dem spezifischen Gewichte derselben auf die Existenz der Verbindung $C^2H^6O\ 12H^2O$ schloss; eine Lösung von dieser Zusammensetzung erstarrt vollständig bei — 20° zu schön ausgebildeten Krystallen, die, nach von mir im Verein mit Tistschenko gemachten Beobachtungen, bei ungefähr — 18° schmelzen. Diese bestimmte Verbindung erinnert in vieler Hinsicht an die Kryohydrate.

59) Siehe Anm. 24.

ist ein Gas, welches sich nur bei bedeutender Abkühlung verflüssigt und eine bei etwa — 20° siedende Flüssigkeit bildet. Seine Lösung in Wasser, welche in 100 Theilen 57 Th. (dem Gewichte nach) Jodwasserstoff enthält, zeichnet sich durch eine grosse Beständigkeit aus. Beim Erhitzen derselben verflüchtigt sich der Jodwasserstoff zugleich mit dem Wasser in demselben Verhältniss, in welchem er sich in der Lösung befindet, so dass die Lösung sich unverändert destilliren lässt und im Destillat dieselben relativen Mengen von Jodwasserstoff und Wasser wie in der ursprünglichen Lösung enthalten sind. Die Siedetemperatur dieser Lösung liegt höher, als die des reinen Wassers, und zwar bei 127°. Die physikalischen Eigenschaften des Gases und des Wassers sind hier also verschwunden, es ist eine beständige Verbindung beider — ein neuer Körper — entstanden, der seine eigene bestimmte Siedetemperatur besitzt, oder, richtiger gesagt, eine Temperatur, bei welcher die Verbindung sich zersetzt und Dämpfe seiner Dissoziationsprodukte bildet, die beim Abkühlen sich wieder vereinigen. Wird eine geringere Menge Jodwasserstoff im Wasser gelöst, so destillirt beim Erhitzen der Lösung zunächst reines Wasser über, bis im Rückstande eine Lösung von der oben angegebenen Konzentration entsteht, welche nun unverändert bei 127° übergeht. Wird umgekehrt in diese Lösung noch Jodwasserstoffgas eingeleitet, so löst sich wol eine neue Menge desselben auf, dieselbe scheidet sich aber sehr leicht wieder aus. Uebrigens wäre es falsch anzunehmen, dass die Kräfte, welche in den gewöhnlichen Lösungen von Gasen wirken, bei der Bildung solcher konstant siedender Lösungen gar nicht in Betracht kommen; eine solche Annahme wird schon dadurch widerlegt, dass bei verschiedenem Druck die Zusammensetzung der konstant siedenden Lösungen nicht dieselbe bleibt [60]). Nur beim gewöhnlichen atmosphäri-

---

60) Gerade diese bei Druckänderungen unvollkommene Beständigkeit der konstant siedenden Lösungen wird vielfach als Grund gegen die Annahme von bestimmten Hydraten flüchtiger oder gasförmiger Körper, z. B. Chlorwasserstoff, angeführt. Es wird nämlich darauf hingewiesen, dass, wenn wirklich Konstanz der Zusammensetzung existirte, dieselbe bei Aenderungen des Druckes sich nicht ändern dürfte. Darauf lässt sich folgendes erwiedern: die Destillation solcher konstant siedenden Hydrate ist unzweifelhaft (nach Bineau's Bestimmungen der Dampfdichte) von einer vollständigen Zersetzung der in der Flüssigkeit bestehenden Verbindung begleitet, ähnlich der Verflüchtigung von Salmiak, Schwefelsäure und anderen Verbindungen, d. h. dass, ebenso wie diese letzteren, auch die Hydrate im Dampfzustande nicht existenzfähig sind; die Zersetzungsprodukte HCl und H^2O sind aber bei der Destillationstemperatur Gase, welche sich in der siedenden und sich kondensirenden Flüssigkeit lösen und zwar, wie alle Gase, verschieden je nach dem Druck. Daher muss auch die Zusammensetzung der konstant siedenden Lösungen sich mit dem Druck etwas ändern; je geringer aber der Druck und je niedriger die Verdampfungstemperatur, desto wahrscheinlicher ist die Entstehung einer wirklichen Verbindung. Nach den Untersuchungen von Roscoe

schen Druck enthält die konstant siedende Jodwasserstofflösung 57 Procente Jodwasserstoff, bei anderem Drucke wird auch das Verhältniss der Mengen von Wasser und Jodwasserstoff ein anderes. Nach den Beobachtungen von Roscoe sind diese Veränderungen in der Zusammensetzung zwar sehr gering selbst bei bedeutenden Druck-

---

und Dittmar (1859) erwies sich, dass bei 3 Atmosphären Druck die konstant siedende Lösung der Salzsäure 18 Procent HCl enthält, bei 1 Atm. 20 pCt., bei $^1/_{10}$ Atmosphäre 23 pCt. Wird Luft durch solche Lösungen, bis eine konstante Zusammensetzung derselben erreicht wird, geleitet (und auf diese Weise überschüssiger Wasserdampf oder HCl entfernt), so erhält man bei 100° eine Lösung von 20 pCt. HCl, bei 50° von 23 pCt. und bei 0° von circa 25 pCt. Es folgt hieraus, dass man durch Verminderung des Drucks und Erniedrigung der Verdampfungstemperatur zu ein und demselben Resultat gelangt, d. h. zur Bildung eines Hydrates, welches der Formel $HCl + 6H^2O$ entspricht (für dasselbe berechnet sich der Chlorwasserstoffgehalt zu 25.26 pCt. Die rauchende Salzsäure enthält mehr Chlorwasserstoff.

Der Hauptgrund, welcher für die Annahme bestimmter Verbindungen in den konstant siedenden Säuren spricht, ist die Abnahme der Elastizität des gelösten Körpers. Das Gas (HCl, HJ) verliert seine Elastizität, bei Abnahme des Druckes folgt es nicht mehr dem Henry-Dalton'schen Gesetze und die Lösung scheidet nur Wasser aus; die flüchtige Flüssigkeit (z. B. Salpeter- und Ameisensäure) zeigt in der Lösung geringere Dampftension, als ihr selbst und dem mit ihr verbundenen Wasser entsprechen würde. Diese Abnahme der Elastizität erklärt sich durch eine Einbusse an innerer Bewegung, durch die Anziehungskraft, welche zwischen dem Wasser und dem gelösten Stoff zur Wirkung kommt. In dem oben besprochenen Fall, wie auch in dem von Konowalow (Anm. 47) untersuchten, sich auf die Ameisensäure beziehenden, hat die konstant siedende Lösung geringere Dampfspannung, also eine höhere Siedetemperatur, als ihre Bestandtheile. In anderen Fällen dagegen, z. B. bei der konstant siedenden Lösung von Propylalkohol (C^3H^8O), liegt die Siedetemperatur niedriger, als die des leichter flüchtigen der Bestandtheile. Auch in solchen Fällen aber, wenn nur überhaupt Lösung stattfindet, lässt sich die Möglichkeit der Bildung einer bestimmten Verbindung ($C^3H^8O + H^2O$) nicht leugnen, und ist die Dampftension der Lösung nicht gleich der Summe der Dampftensionen der Bestandtheile. Es sind endlich auch Fälle von konstant siedenden Gemischen selbst dann möglich, wenn überhaupt gar keine Lösung, keine Abnahme der Dampftension, also überhaupt keine chemische Einwirkung beobachtet wird, denn die Menge der überdestillirenden Flüssigkeiten wird durch das Produkt ihrer Dampfdichte mit der Dampftension bestimmt (Wanklyn). Daher destilliren z. B. mit Wasserdämpfen sogar unter 100° solche in Wasser unlösliche Flüssigkeiten über, die höher als 100° sieden, wie Terpentinöl und ätherische Oele. Somit sind in den uns beschäftigenden Fällen die Anzeichen einer wirklichen chemischen Wechselwirkung zwischen der Säure und dem Wasser nicht in der Konstanz der Zusammensetzung und des Siedepunktes (der Zersetzungstemperatur) zu suchen, sondern in der bedeutenden Abnahme der Elastizität, welche vollkommen analog ist derjenigen, die bei der Bildung der ganz bestimmten Verbindungen mit Krystallisationswasser beobachtet wird (Anm. 65). Die Schwefelsäure H^2SO^4 — zersetzt sich, wie wir später sehen werden, bei der Destillation ebenso, wie $HCl6H^2O$, sie besitzt aber alle Eigenschaften einer bestimmten chemischen Verbindung. Das Studium der Veränderungen der Dichte von Lösungen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung (s. Anm. 19) zeigt, dass Erscheinungen derselben Ordnung, nur in verschiedenem Grade, die Bildung sowol von H^2SO^4 aus H^2O und SO^3, als auch die von $HCl\ 6H^2O$ (oder ähnlicher wässeriger Lösungen) aus HCl und H^2O, begleiten.

änderungen, dieselben zeigen aber ganz deutlich, dass die Bildung von unbeständigen chemischen Verbindungen, die leicht (unter Bildung von Gas) dissoziiren, von dem Drucke ebenso, nur weniger, beeinflusst wird, wie das Lösen von Gasen [61]). **Konstant siedende Lösungen** geben ausser der Jodwasserstoffsäure auch die Salzsäure, Salpetersäure u. a. m. Alle diese Lösungen haben die gemeinsame Eigenschaft, dass sie, wenn ihr Gehalt an Wasser gering ist, **an der Luft rauchen**; die konzentrirten Lösungen der Salpeter-, Salz-, Jodwasserstoff- und anderer Säuren werden daher als rauchende Säuren bezeichnet. Diese rauchenden Flüssigkeiten enthalten eine bestimmte, konstant über 100° (unter Zerfall in die Bestandtheile) siedende Verbindung und ausserdem einen Ueberschuss an gelöster flüchtiger Substanz, welche die Fähigkeit besitzt sich mit Wasser zu Hydrat zu verbinden, dessen Dampftension geringer ist, als die des Wassers. Indem nun diese gelöste Substanz verdampft, trifft sie mit der Feuchtigkeit der Luft zusammen, mit der sie sichtbare Nebel bildet, welche aus dem erwähnten Hydrate bestehen. Die chemische Anziehung oder Affinität, welche z. B. den Jodwasserstoff an das Wasser bindet, findet ihren Ausdruck nicht nur darin, dass beim Lösen desselben Wärme entwickelt und die Dampftension vermindert (die Siedetemperatur erhöht) wird, sondern auch in verschiedenen rein chemischen Erscheinungen. So bildet sich aus Jod und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser Jodwassersoff, während bei Abwesenheit von Wasser diese Reaktion nicht stattfindet [62]).

Die **Verbindungen** vieler Stoffe **mit Krystallisationswasser** sind vor allem feste Körper (im geschmolzenen Zustande sind sie schon als Lösungen, d. h. Flüssigkeiten zu betrachten); aus ihren Lösungen können sie ebenso entstehen, wie Eis oder Wasserdampf. Ich schlage für diese Verbindungen den Namen **Krystallhydrate** vor. So wenig wir in

---

61) Der Vorgang hierbei lässt sich folgendermaassen veranschaulichen: der gasförmige oder leicht flüchtige Körper A gibt mit einer gewissen Menge Wasser nH^2O eine bestimmte zusammengesetzte Verbindung AnH^2O, die bis zu einer über 100° liegenden Temperatur t beständig ist. Wird diese Temperatur erreicht, so zersetzt sich die Verbindung in zwei Körper: $A + H^2O$. Beide sieden bei normalem Druck unter t°, sie destilliren daher bei dieser Temperatur über und verbinden sich in der Vorlage von neuem. Wenn nun ein Theil der Verbindung AnH^2O sich zersetzt hat nnd überdestillirt ist, so bleibt im Destillationsgefäss noch unzersetzte Flüssigkeit, die eines der Zersetzungsprodukte zum Theil wieder auflösen kann, und zwar in Mengen, die entsprechend dem Druck und der Temperatur veränderlich sind. Daher muss die konstant siedende Lösung bei verschiedenem Druck eine etwas verschiedene Zusammensetzung haben.

62) Die Lösungen von HCl in Wasser zeigen noch grössere Verschiedenheiten in ihrem Verhalten, je nachdem ob die Wassermenge dem Hydrat $HCl6H^2O$ entspricht oder grösser ist. So z. B. zersetzen konzentrirte Lösungen Schwefelantimon (unter Bildung von Schwefelwasserstoff H^2S) und fällen Kochsalz aus seinen Lösungen, während verdünnte Chlorwasserstofflösungen dies nicht thun.

Lösungen (die flüssig sind) die Anwesenheit von Eis oder Wasserdampf als solchen (wol aber die von Wasser) annehmen können, so wenig ist auch Grund zu der Annahme vorhanden, dass die aus den Lösungen entstehenden Verbindungen mit Krystallisationswasser bereits in der Lösung vorgebildet sind. [63]). Offenbar bilden diese Verbindungen nur eine der zahlreichen möglichen Formen des Gleichgewichts zwischen dem Wasser und der in ihm gelösten Substanz. Diese Formen erinnern aber in ihrem gesammten Verhalten an die Lösungen, d. h. an solche Verbindungen mit Wasser, welche sich mit geringerer oder grösserer Leichtigkeit unter Ausscheidung von Wasser und Bildung von wasserärmeren oder wasserfreien Verbindungen zersetzen. In der That gibt es viele wasserhaltige Krystalle, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Theil ihres Wassers in Form von Dampf ausscheiden. Die Krystalle der Soda oder des kohlensauren Natriums z. B. sind, wenn sie sich bei gewöhnlicher Temperatur, aus ihrer wässerigen Lösung ausscheiden, vollkommen durchsichtig; beim Stehen an der Luft aber geben sie einen Theil ihres Krystallisationswassers ab, verlieren ihre Durchsichtigkeit und das krystalilnische Aussehen, behalten jedoch ihre ursprüngliche Form bei. Diese Ausscheidung von Krystallisationswasser aus Krystallen bei gewöhnlicher Temperatur heisst **Verwitterung** der Krystalle. Unter dem Rezipienten der Luftpumpe und besonders bei schwachem Erwärmen wird die Verwitterung beschleunigt. Es ist dies ein bei gewöhnlicher Temperatur verlaufender Dissoziationsprozess. Lösungen zersetzen sich auf dieselbe Weise [64]). Die Tension der

63) Ein sehr gutes Beispiel dafür liefern die übersättigten Lösungen. Aus Lösungen von Kupfervitriol krystallisirt gewöhnlich das Salz in Krystallen mit 5 Molekeln Wasser $CuSO^4 5H^2O$; übersättigte Lösungen geben beim Einbringen eines solchen Krystalles Krystallisationen von derselben Zusammensetzung. Wird aber, nach den Beobachtungen von Lecocq de Boisbaudran, in die übersättigte Kupfervitriollösung ein Krystall von Eisenvitriol (ein isomorphes Salz: s. Anm. 55) $FeSO^4 7H^2O$, gebracht, so bilden sich Krystalle von schwefelsaurem Kupfer, welche 7 Molekeln Wasser enthalten, wie der Eisenvitriol: $CuSO^4 7H^2O$. Offenbar ist in der Lösung weder das eine, noch das andere dieser Krystallhydrate des schwefelsauren Kupfers enthalten, wir haben vielmehr in der Lösung die besondere Form eines flüssigen Gleichgewichtszustandes vor uns.

64) Die Verwitterung geht, wie jede andere Verdampfung, von der Oberfläche aus vor sich. Im Innern der verwitterten Krystalle findet sich gewöhnlich noch nicht in Verwitterung übergegangene Masse: auf den Bruchflächen grosser verwitterter Sodakrystalle zeigt sich ein durchsichtiger Kern, der aussen von verwitterter, pulverförmiger, undurchsichtiger Masse umgeben ist. Bemerkenswerth ist hierbei der Umstand, dass die Verwitterung ganz regelmässig und gleichartig vor sich geht in der Weise, dass Krystallecken und -Flächen gleichen krystallographischen Charakters gleichzeitig verwittern und die Krystallform die Theile des Krystalls bestimmt, in welchen der Verwitterungsprozess anfängt und die Reihenfolge, in der andere Theile von dem Prozess ergriffen werden. In den Lösungen findet die Verdampfung gleichfalls von der Oberfläche aus statt und hier bilden sich auch, bei genügender Ueber-

Wasserdämpfe, welche von den Krystallhydraten abgegeben werden, ist natürlich, wie bei den Lösungen, geringer, als die Dampftension des reinen Wassers bei derselben Temperatur [65]); daher können auch viele wasserfreie Salze, welche mit Wasser Verbindungen geben, aus der feuchten Atmosphäre Wasserdampf anziehen, d. h. gewissermaassen die Rolle eines kalten Körpers spielen, auf dem sich Wasser aus Dämpfen niederschlägt. Auf dieser Eigenschaft einiger Salze beruht auch ihre Anwendung zum Trocknen von Gasen, wobei noch zu bemerken ist, dass gewisse Körper, wie z. B. Potasche (K^2CO^3) und Chlorcalcium ($CaCl^2$) nicht nur das Wasser absorbiren, welches zur Bildung einer festen krystallinischen Verbindung nöthig ist, sondern in der feuchten Atmosphäre **zerfliessen**, d. h. Lösungen geben. Viele Krystalle verwittern bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, wie z. B. der Kupfervitriol, welcher unbegrenzt lange Zeit unverändert aufbewahrt werden kann; doch verwittert auch dieses Salz, nachdem es unter dem Rezipienten der Luftpumpe sich zu zersetzen angefangen hat, an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Temperatur, bei welcher eine vollständige Ausscheidung des Krystallisationswassers eintritt, ist für die verschiedenen Substanzen sehr verschieden; ausserdem wird häufig selbst in ein und derselben Verbindung nicht alles Krystallisationswasser bei derselben Temperatur aus-

---

sättigung, die ersten Krystalle. Die Krystalle übrigens, die von der Oberfläche zu Boden sinken, fahren selbstverständlich fort zu wachsen (s. NaCl).

65) Nach Lescoeur (1883) besitzt eine konzentrirte Lösung von Aetzbaryt bei 100°, wenn sie Krystalle ($BaH^2O^2 + H^2O$) auszuscheiden beginnt, eine Dampftension von 630 mm (Wasser 760 mm): die Dampftension verringert sich (wenn die Lösung weiter eingedampft wird) auf 45 mm, indem alles Wasser entweicht und nur die Krystalle $BaH^2O^2 H^2O$ zurückbleiben; aber auch diese Krystalle verlieren ihr Wasser (dissoziiren, verwittern bei 100°) und hinterlassen das Hydrat BaH^2O^2, das bei 100° sich nicht zersetzt und kein Wasser ausscheidet. Bei 73° (wo die Dampftension des Wassers 265 mm beträgt) haben die mit einem Gehalt von $33H^2O$ krystallisirenden Lösungen eine Dampfspannung von 230 mm und die entstehenden Krystalle $BaH^2O^2 8H^2O$ eine solche von 160 mm; diese Krystalle können ihr Wasser verlieren und in die Verbindung $BaH^2O^2H^2O$ übergehen die bei 73° nicht zersetzt wird, deren Dampftension bei dieser Temperatur also = 0 ist. Müller-Erzbach (1884) bestimmte die Dampftension verschiedener Substanzen (in Bezug auf flüssiges Wasser), indem er Röhrchen gleicher Länge mit den betreffenden Substanzen und mit Wasser in einem Exsikkator stehen liess und die Geschwindigkeit verfolgte, mit welcher der Wasserverlust vor sich ging. Hieraus ergab sich dann die relative Spannung. So besitzen bei gewöhnlicher Temperatur die Krystalle des phosphorsauren Natriums $Na^2HPO^4 12H^2O$, so lange sie nicht $5H^2O$ verloren haben, eine relative Dampfspannung von 0,7 (in Bezug auf Wasser), bei weiterem Verluste von $5H^2O$ beträgt dieselbe 0,4 und beim Entweichen der letzten Wassermolekeln nur 0,04. Offenbar werden also nicht alle Molekeln des Krystallisationswassers mit derselben Energie festgehalten. Von den 5 Wassermolekeln des Kupfervitriols werden 2 relativ leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur, ausgeschieden (übrigens, nach Latschinow, erst nach mehrtägigem Stehen im Exsikkator), weitere 2 Molekeln Krystallisationswasser entweichen schon schwieriger, während die fünfte sogar bei 100° zurückgehalten wird.

geschieden. Die Anfangstemperatur der Dissoziation liegt häufig bedeutend höher, als die Siedetemperatur des Wassers. Der blaue oder Kupfer-Vitriol, welcher in 100 Theilen 36 Th. Wasser enthält, scheidet bei 100° nur 28,8 Proc. desselben aus, die übrigen 7,2 Proc. dagegen erst bei 240°. Alaun scheidet von seinen 45,5 Proc. Krystallisationswasser bei 100° 18,9 Proc., bei 120° weitere 17,7, bei 180° noch 7,7, bei 280° noch 1 Proc. aus, während die letzten Mengen Wasser (1 Proc.) erst bei der Zersetzungstemperatur des Salzes abgegeben werden. Dieses Verhalten zeigt, dass der Eintritt des Krystallisationswassers in solche Verbindungen von einer, zwar im Vergleich mit den weiter unten zu besprechenden Fällen noch schwach erscheinenden, aber immerhin ziemlich bedeutenden Veränderung seiner Eigenschaften begleitet ist. In gewissen Fällen wird das Krystallisationswasser erst bei einer Temperatur ausgeschieden, bei welcher die Krystalle aus dem festen Aggregatzustande in den flüssigen übergehen, d. h. schmelzen. Man nennt dies — **Schmelzen im Krystallisationswasser**; nachdem sich aber das Wasser aus der geschmolzenen Masse ausgeschieden, bleibt der feste wasserfreie Körper zurück, so dass bei weiterem Erhitzen die Masse von Neuem fest wird. Die Krystalle des Bleizuckers (essigsauren Bleies) schmelzen im Krystallisationswasser bei 56°,25 wobei sie dieses Wasser zu verlieren anfangen; bei 100°, nachdem alles Krystallisationswasser ausgeschieden ist, wird das Salz wieder fest, bei 280° schmilzt endlich das wasserfreie Salz. Das essigsaure Natrium $C^2H^3NaO^2 . 3H^2O$ schmilzt und erstarrt, nach Jeannel, bei 58°, jedoch nur bei Berührung mit einem bereits vorhandenen Krystall, so dass es ohne zu erstarren bis 0° abgekühlt und zur Erhaltung einer bestimmten Temperatur benutzt werden kann; die latente Schmelzwärme beträgt etwa 28 Calorien, die Lösungswärme — 35 Calorien (Pickering). Das geschmolzene Salz siedet bei 123°, d. h. bei dieser Temperatur ist die Tension des entweichenden Dampfes gleich einer Atmosphäre.

Von grösster Wichtigkeit ist bei den Verbindungen mit Krystallisationswasser der Umstand, dass die Menge dieses Wassers zu der Menge des mit ihm verbundenen Körpers stets in ein und demselben Verhältnisse steht. So oft man auch Kupfervitriol darstellen möge, immer findet man in seinen Krystallen 36,14 Procent Wasser und immer verlieren diese Krystalle bei 100° nur $^4/_5$ ihres Wassers, während das übrige $^1/_5$ zurückbleibt und erst bei 240° sich ausscheidet. Die Bestimmung des Gehaltes an Krystallisationswasser geschieht auf sehr einfache Weise, indem man eine gewogene Menge der Krystalle bei einer bestimmten Temperatur, im Luftbade oder einem andern Bade, trocknet. Das von den Krystallen des Kupfervitriols Gesagte gilt auch von allen anderen wasserhaltigen Krystallen: es kann weder die relative Menge

des Salzes, noch die des Krystallisationswassers vergrössert werden, ohne die Homogenität der Verbindung zu zerstören. Findet Verlust eines Theiles des Wassers, z. B. durch Verwittern der Krystalle, statt, so hat man nicht mehr einen homogenen Körper, sondern ein Gemisch vor sich, das zum Theil aus der unveränderten wasserhaltigen Verbindung, zum Theil aus wasserfreier Substanz besteht. Wir haben hier also ein Beispiel einer **bestimmten chemischen Verbindung**, d. h. einer solchen, in der die Mengen der Bestandtheile genau bestimmt sind, vor uns. Solche Verbindungen lassen sich von den unbestimmten chemischen Verbindungen (den Lösungen z. B.) dadurch unterscheiden, dass zu den letzteren der eine der Bestandtheile, zuweilen auch beide, in unbegrenzter Menge hinzugefügt werden können und die Verbindung dennoch homogen bleibt, während bei bestimmten Verbindungen kein Bestandtheil sich zusetzen lässt, ohne dass die Homogenität des Ganzen aufgehoben wird. Bestimmte Verbindungen können wol bei höheren Temperaturen zerfallen, sie scheiden aber, wenigstens in den gewöhnlichen Fällen, bei Temperaturerniedrigungen keinen ihrer Bestandtheile aus, während z. B. Lösungen hierbei entweder Eis, oder Verbindungen mit Krystallisationswasser bilden. Dies führt zu der Annahme, dass die Lösungen fertig gebildetes Wasser, wenn auch vielleicht zuweilen in höchst unbedeutender Menge enthalten [66]). Die Lösungen, welche vollständig zu erstarren vermögen (wie z. B. die Kryohydrate und Krystallhydrate, d. h. schmelzbare Verbindungen mit Krystallisationswasser) sind also in diesem Sinne schon als bestimmte chemische Verbindungen aufzufassen, wie z. B. die Verbindungen von $84^1/_2$ Theilen Schwefelsäure H^2SO^4 mit $15^1/_2$ Th. Wasser H^2O, d. h. von der Zusammensetzung $H^2SO^4 . H^2O$ oder H^4SO^5. Stellen wir uns aber eine solche bestimmte Verbindung in flüssigem Zustande vor und nehmen wir an, dass sie sich in diesem Zustande theilweise zersetzt und Wasser nicht in Form von Eis oder Dampf (wobei ein heterogenes System von Körpern in verschiedenen Aggregatzuständen entstehen müsste), sondern in flüssigem Zustande (so dass ein homogenes System vorliegt), ausscheide, so gewinnen wir eine Vorstellung von der Lösung, als einem flüssigen, dissoziirenden, in einem dynamischen Gleich-

66) Bei rein chemischen Einwirkungen lässt sich eine solche Erscheinung häufig beobachten. Wenn z. B. der flüssige Körper A mit dem gleichfalls flüssigen Körper B eine auch noch so unbedeutende Menge des, entsprechend den Versuchsbedingungen, festen oder gasförmigen Körpers C bildet, so wird letzterer dennoch sofort ausgeschieden (nach Berthollet's Ausdrucksweise aus der Wirkungssphäre entfernt), so dass die zurückbleibenden Mengen von A und B wieder eine neue Menge des Körpers C geben können u. s. w. Es muss also unter solchen Bedingungen die Reaktion bis zu Ende gehen. Mir scheint, dass der nämliche Prozess auch in den Lösungen stattfindet, wenn dieselben Eis oder Wasserdampf ausscheiden, was auf die Anwesenheit von (fertig gebildetem) Wasser hindeutet.



gewichtszustand befindlichen System von Wasser und dem gelösten Körper. Sowie zu einem homogenen Gasgemenge, ohne die Homogenität aufzuheben, der eine oder der andere der Bestandtheile zugefügt werden kann, so lässt sich auch zu solchen bestimmten Lösungen sowol vom Lösungsmittel, als auch vom gelösten Körper zusetzen (im ersteren Fall entsteht eine verdünnte Lösung, die keine bestimmte Zusammensetzung mehr besitzt, im letzteren Fall, wenn der gelöste Körper fest und die Lösung gesättigt ist, — eine übersättigte Lösung); der gelöste Körper kann aber, dank der Kohäsion seiner Theilchen, sich im krystallinischen Zustande aus der Lösung ausscheiden. Der Zusatz vom gelösten Körper oder vom Lösungsmittel zur Lösung, bei fortbestehender Homogenität der letzteren, verändert die relativen Mengen (das Verhältniss der aufeinander wirkenden Massen) dieser beiden Bestandtheile, mithin auch die Menge des als Dissoziationsprodukt der Lösung auftretenden Wassers und die relative Quantität der einen oder der verschiedenen bestimmten Verbindungen des gelösten Körpers mit dem Wasser. Hierdurch tritt ferner auch eine Veränderung der Eigenschaften der Lösung (Kontraktion, Aenderung der Dampftension u. s. w.) ein, und zwar nicht nur im Sinne einer mechanischen Veränderung des Gehaltes an den einzelnen Bestandtheilen (wie beim Vermischen von auf einander nicht einwirkenden Gasen), sondern auch im Sinne einer Veränderung der Mengen der flüssigen bestimmten chemischen Verbindungen, welche in den Lösungen enthalten sind und deren Entstehung durch eine chemische Anziehung zwischen dem Wasser und den sich in ihm lösenden und mit ihm verschiedene [67]) Verbindungen gebenden Körpern bedingt wird.

---

67) Es gibt Substanzen, die sich unter einander nur zu einer einzigen Verbindung vereinigen, andere dagegen können mehrere Verbindungen von sehr verschiedener Beständigkeit bilden. Zu letzteren gehören die Verbindungen mit Wasser. In den Lösungen der Schwefelsäure z. B. (vrgl. Anm. 19) muss man die Existenz von mehreren, von einander verschiedenen bestimmten Verbindungen annehmen. Viele derselben sind bis jetzt noch nicht isolirt worden und kommen vielleicht auch nicht in einem anderem, als dem flüssigen Aggregatzustande, d. h. in Lösung, vor, ebenso wie viele, zweifellos bestimmte Verbindungen nur in einem physikalischen Zustande existiren. Solche Verbindungen kommen auch unter den Hydraten vor. Nach Wroblewski existirt die Verbindung $CO^2 8H^2O$ (s. Anm. 31) nur im festen Zustande. Auch die Existenz der Hydrate $H^2S 12H^2O$ (Forcrand und Villars) und HBr $2H^2O$ (Bakhuis-Roozeboom) muss auf Grund der Veränderungen ihrer Dampfspannungen angenommen werden, obgleich diese Hydrate nur vorübergehend auftreten und nicht dauernd existiren können. Selbst die Schwefelsäure H^2SO^4, die zweifellos eine bestimmte Verbindung tsi, raucht im flüssigen Zustande unter Ausscheidung des Anhydrids SO^3, d. h. sie befindet sich in einem sehr unbeständigen Gleichgewicht. Beispiele von sehr unbeständigen Hydraten sind die Krystallhydrate des Chlors $Cl^2 8H^2O$, des Schwefelwasserstoffs $H^2S 12H^2O$ (das sich bei 0° bildet, aber schon bei + 1° vollständig zerfällt, so dass bei dieser Temperatur ein Volum Wasser nur 4 Vol. H^2S löst, während bei — 0,1° gegen 100 Vol. gelöst werden) und vieler anderen Gase.



Dass ein sich lösender Körper mit dem Wasser eine Reihe verschiedener Verbindungen bilden kann, lässt sich daraus ersehen, dass häufig ein Körper **viele Krystallhydrate** (Verbindungen mit Krystallisationswasser) gibt, von denen jedes seine selbständigen, von den anderen Krystallhydraten desselben Körpers unterscheidenden Eigenschaften besitzt. — Auf Grund dieser Betrachtungen lassen sich die Lösungen [68]) als flüssige, unbeständige, bestimmte chemische Verbindungen im Zustande der Dissoziation definiren [69]).

68) Ebenso sind auch die anderen unbestimmten chemischen Verbindungen, z. B. die Metalllegirungen zu betrachten. Dieselben sind feste Körper oder erstarrte Metalllösungen, welche gleichfalls bestimmte Verbindungen enthalten können, in welchen aber auch ein Ueberschuss eines der dieselben bildenden Metalle vorhanden sein kann. Nach den Versuchen von Laurie (1888) verhalten sich Legirungen von Zink und Kupfer, was ihre elektromotorische Kraft in den galvanischen Elementen anbetrifft, genau ebenso wie Zink, wenn nur die Menge des letzteren in der Legirung nicht über eine bestimmte Grenze hinausgeht, d. h. wenn nicht eine bestimmte Verbindung entsteht, weil dann auch freies Zink vorhanden sein kann. Wenn aber von einer Kupferfläche nur der tausendste Theil mit Zink bedeckt wird, so wirkt in dem galvanischen Elemente nur das Zink.

69) Auf Grund der vorhergehenden Darlegungen kann man sich im Sinne der kinetischen Hypothese (d. h. unter der Annahme einer inneren Bewegung der Molekeln und Atome) den Zustand der Lösungen in folgender Weise vorstellen. In einer homogenen Flüssigkeit, z. B. im Wasser H^2O, befinden sich die Molekeln, in einem wenn auch beweglichen, so doch im Endresultat beständigen Gleichgewichte. Beim Lösen eines Körpers A in Wasser, bilden dessen Molekeln mit einigen Molekeln des Wassers die Systeme $A\,nH^2O$, welche so unbeständig sind, dass sie sich in dem aus Wassermolekeln bestehenden Mittel zersetzen, aber auch wieder bilden; A geht auf diese Weise von den einen Gruppen von Wassermolekeln fortwährend zu andern über, so dass eine Wassermolekel, die in einem gegebenen Moment sich in dem System $A\,nH^2O$ in mit A koordinirter Bewegung befand, im nächsten Moment dieses System verlassen haben kann. Ein Hinzutritt von neuen Wassermolekeln oder Molekeln des Körpers A kann entweder nur die Anzahl der freien oder zu den Systemen $A\,nH^2O$ verbundenen Molekeln verändern oder die Bedingungen schaffen, welche die Bildung von neuen Systemen $A\,mH^2O$ ermöglichen, wobei m grösser oder kleiner als n sein kann. Wenn in einer Losung die relativen Mengen der Molekeln gerade dem System $A\,mH^2O$ entsprechen, so muss der Hinzutritt neuer Molekeln von Wasser oder von A zur Bildung neuer Molekeln $A\,nH^2O$ führen. Die relativen Mengen, die Beständigkeit und die Zusammensetzung dieser Systeme oder bestimmten Verbindungen muss bei verschiedenen Lösungen verschieden sein. Zu dieser Vorstellung von den Lösungen führte mich das nähere Studium der Aenderungen ihrer spezifischen Gewichte (dieser Frage ist das in Anm. 19 citirte Werk gewidmet). Die bestimmten Verbindungen $A\,n_1H^2O$ und $A\,m_1H^2O$, welche in isolirtem Zustande, z. B. als feste Körper bekannt sind, können unter gewissen Umständen in Lösungen in einem (wenn auch nur theilweise) dissoziirten Zustande enthalten sein, sie sind ihrer Struktur nach vollkommen den bestimmten Verbindungen ähnlich, welche sich in den Lösungen bilden, nichts zwingt aber zu der Annahme, dass in den Lösungen gerade solche Systeme enthalten sind, wie z. B. $Na^2SO^4 10H^2O$, $Na^2SO^4 7H^2O$ oder Na^2SO^4.

In den relativ beständigeren, im isolirten Zustande existirenden und als solche aus dem einen Aggregatzustande in den andern übergehenden Systemen $A\,n^1H^2O$ muss, wenigstens innerhalb gewisser Temperaturgrenzen, ein mit dem von n^1H^2O

Auf diese Weise wird der Begriff der Lösung auf den Begriff einer bestimmten chemischen Verbindung, mit welcher die Chemie sich vornehmlich beschäftigt, zurückgeführt [70]). Wir wollen daher

---

vollkommen koordinirter Bewegungsmodus von A bestehen, während für die in Lösungen befindlichen Systeme A nH^2O und A mH^2O gerade das charakteristisch ist, dass sie im flüssigen Zustande, wenigstens theilweise, dissoziirt sind. Die Lösungen gebenden Körper A zeichnen sich eben durch die Fähigkeit aus, solche unbeständige Systeme A nH^2O zu geben, obgleich sie daneben auch bedeutend beständigere Systeme A n^1H^2O bilden können. So z. B. gibt das ölbildende Gas C^2H^4 beim Lösen in Wasser wahrscheinlich ein System $C^2H^4nH^2O$, welches leicht in C^2H^4 und H^2O zerfällt; es bildet aber auch ein relativ beständiges System — den Weingeist $C^2H^6H^2O$ oder C^2H^6O. Der Sauerstoff löst sich im Wasser, verbindet sich aber mit demselben auch zu Wasserstoffhyperoxyd; das Terpentinöl $C^{10}H^{16}$ ist in Wasser unlöslich, es verbindet sich aber mit Wasser zu einem relativ beständigen Hydrat. Mit andern Worten, die chemische Struktur der Hydrate oder der bestimmten chemischen Verbindungen, die in Lösungen enthalten sind, zeichnet sich nicht nur durch eine Reihe von Eigenthümlichkeiten, sondern auch durch die verschiedenartige Beständigkeit dieser Verbindungen aus. Dieselbe chemische Struktur müssen wir auch in den Krystallhydraten, welche beim Schmelzen ächte Lösungen bilden, annehmen. Da nun Substanzen, die Krystallhydrate geben, wie die Soda, viele verschiedenartige Hydrate (A nH^2O) bilden können, in welchen die Zahl der Wassermolekeln (n) meist um so grösser ist, je niedriger ihre Entstehungstemperatur ist, und welche sich um so leichter zersetzen, je mehr Wasser sie enthalten, so muss: 1) die Isolirung von in Lösungen existirenden Hydraten mit grossem Wassergehalt am ehesten bei Temperaturerniedrigung zu erwarten sein (obgleich einige von ihnen vielleicht im festen Zustande überhaupt nicht existenzfähig sind) und muss 2) wahrscheinlich auch die Beständigkeit dieser höchsten Hydrate (Hydratationsstufen) unter den normalen Existenzbedingungen des Wassers am geringsten sein. Daher kann auch ein weiteres und eingehenderes Studium der Kryohydrate (s. Anm. 58) zur Aufklärung der Natur der Lösungen beitragen. Es ist aber vorauszusehen, dass gewisse Kryohydrate ähnlich den Metalllegirungen, sich als erstarrte Gemische von Eis und (wasserfreien) Salzen oder deren beständigeren Hydraten, andere dagegen sich als bestimmte chemische Verbindungen erweisen werden.

70) Die oben entwickelte Vorstellung, welche die Lösungen und andere unbestimmte Verbindungen, als bestimmte, sich in einem besonderen Zustande befindliche chemische Verbindungen betrachtet und die Annahme der Existenz einer besonderen Gruppe von unbestimmten Verbindungen beseitigt, führt zu einer Einheitlichkeit unserer chemischen Begriffe, welche nicht erreicht werden konnte, solange betreffs der unbestimmten Verbindungen eine physikalisch-mechanische Betrachtungsweise herrschte. Von den typischen Lösungen (Lösungen von Gasen in Wasser und verdünnten Salzlösungen) zur Schwefelsäure und von dieser und ähnlichen bestimmten, aber unbeständigen und flüssigen Verbindungen zu vollkommen bestimmten, wie die Salze und ihre Krystallhydrate, findet ein so allmählicher Uebergang statt, dass, wollte man die Zugehörigkeit der Lösungen zu den bestimmten, aber dissoziirten Verbindungen bestreiten, man auch gezwungen wäre, die bestimmte atomistische Zusammensetzung solcher Körper zu leugnen, wie der Schwefelsäure und der geschmolzenen Krystallhydrate. Ich wiederhole aber, dass bis jetzt die Theorie der Lösungen noch nicht als sicher festgestellt betrachtet werden kann. Die oben entwickelten Ansichten sind nichts weiter, als eine Hypothese, welche danach strebt, den relativ beschränkten Kenntnissen gerecht zu werden, die wir über die Lösungen und deren Uebergänge in bestimmte Verbindungen besitzen. Indem ich die Lösungen den Begriffen der Dalton'schen

an dieser Stelle noch auf eine wesentliche Eigenschaft der bestimmten chemischen Verbindungen, zu denen im Grunde auch die Lösungen gerechnet werden müssen (oder wenigstens können), eingehen.

Wir haben oben gesehen, dass der Kupfervitriol bei 100° nur $^4/_5$ seines Krystallisationswassers verliert, das übrige aber erst bei 240°. Es existiren hier also zwei bestimmte Verbindungen des Wassers mit dem wasserfreien Salz. Die Soda oder das kohlensaure Natrium Na^2CO^3 scheidet sich aus seinen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur in Krystallen von der Zusammensetzung Na^2CO^3 $10H^2O$ aus, also mit einem Gehalte von 62,9 Gewichtsprocenten Wasser. Erfolgt aber aus der Lösung dieses Salzes eine Ausscheidung von Krystallen bei niedriger Temperatur, ungefähr bei — 20°, so enthalten die Krystalle auf 28,2 Th. wasserfreies Salz 71,8 Th. Wasser. Diese Krystalle entstehen gleichzeitig mit Eiskrystallen, nach deren Aufthauen sie zurückbleiben. Wird gewöhnliche, 62,9 Proc. Krystallisationswasser enthaltende Soda vorsichtig in ihrem Krystallisationswasser geschmolzen, so bleibt ein festes Salz mit 14,5 Proc. Wasser zurück und gleichzeitig entsteht eine flüssige Lösung, die bei 34°, an der Luft nicht verwitternde Krystalle mit einem Wassergehalt von 46 Proc. ausscheidet. Stellt man sich endlich eine übersättigte Lösung von Soda her, so liefert sie bei 8° Krystalle, welche 54,3 Proc. Krystallisationswasser enthalten. Es sind also schon 5 Verbindungen der wasserfreien Soda mit Wasser bekannt, die sich in ihren Eigenschaften, ihrer Krystallform, ja sogar in ihrer Löslichkeit von einander unterscheiden. Wir bemerken noch, dass der grösste Wassergehalt der niedrigsten Temperatur (—20°), der geringste der höchsten Temperatur entspricht. — Auf den ersten Blick lässt sich in den angeführten, die Zusammensetzung der Verbindungen von Soda und Wasser ausdrückenden Zahlen keine Regelmässigkeit entdecken; werden aber diese Zahlen nicht, wie es oben geschehen, in Procenten, sondern in der Weise ausgedrückt, dass die verschiedenen Mengen des Wassers immer auf ein und dieselbe Menge des Salzes berechnet werden, so tritt eine unverkennbare Gesetzmässigkeit hervor. Es zeigt sich, dass auf 106 Theile wasserfreier Soda, die bei — 20° entstehenden Krystalle 270 Th. Wasser enthalten; die bei 15° entstehenden 180, die aus übersättigten Lösungen entstehenden 126, die bei 34° entstehenden 90, und endlich die am wenigsten Wasser enthaltenden 18. Vergleicht man diese Zahlen, so ersieht man,

Atomlehre zu unterordnen suche, hoffe ich nicht nur zu einer umfassenden, harmonischen chemischen Theorie gelangen zu können, sondern auch einen Anstoss zu neuen Untersuchungen und Beobachtungen zu geben, die entweder diese Ansicht bestätigen oder an ihre Stelle eine neue vollständigere und richtigere Theorie setzen werden.



dass sie in einem einfachen Verhältniss zu einander stehen, alle durch 18 theilbar sind und sich verhalten wie 15 : 10 : 7 : 5 : 1. Selbstverständlich können direkte Versuche, wie sorgfältig sie auch immer ausgeführt sein mögen, nicht ganz fehlerfrei sein, trägt man aber den unvermeidlichen Versuchsfehlern Rechnung, so geht aus den Bestimmungen doch soviel hervor, dass auf eine gegebene Menge des wasserfreien Körpers in den verschiedenen Verbindungen desselben mit Wasser, solche Mengen dieses letzteren enthalten sind, die zu einander in einem einfachen multiplen Verhältniss stehen. Diese Regelmässigkeit, welche überhaupt in allen bestimmten chemischen Verbindungen beobachtet wird, findet ihren Ausdruck in dem von Dalton aufgestellten **Gesetz der multiplen Proportionen**, dessen ausführlichere Begründung weiter unten gegeben werden wird. Hier wollen wir noch erwähnen, dass das Gesetz der bestimmten Proportionen es ermöglicht die Zusammensetzung der Körper durch Formeln auszudrücken und dass das Gesetz der multiplen Proportionen die Anwendung ganzer Zahlen als Koëffizienten bei den Symbolen der Elemente in diesen Formeln zulässt. So z. B. zeigt die Formel $Na^2CO^310H^2O$ unmittelbar, dass dieses Krystallhydrat auf 106 Th. wasserfreier Soda 180 Gewichtstheile Wasser enthält, da die Formel Na^2CO^3 dem Gewichte 106, die des Wassers H^2O aber 18 Gewichtstheilen entspricht und vor letzterer der Koëffizient 10 steht.

In den bis jetzt angeführten Beispielen von Verbindungen mit Wasser sahen wir die Bindung des letzteren mit dem Körper, mit welchem es eine homogene Substanz bildet, allmählich immer stärker werden. Es gibt aber noch eine Klasse von solchen Verbindungen mit Wasser, in denen dasselbe mit grosser Energie festgehalten wird und sich, wenn überhaupt, nur bei sehr grosser Hitze ausscheiden lässt; in manchen Fällen kann aber das Wasser gar nicht ausgeschieden werden, ohne dass eine vollständige Zersetzung des betreffenden Körpers eintritt. Gewöhnlich weist bei solchen Verbindungen nicht das geringste Anzeichen auf einen Gehalt an Wasser hin; der neue aus Wasser und wasserfreier Substanz entstehende Körper besitzt häufig gar keine Aehnlichkeit weder mit dem einen, noch mit dem anderen dieser seiner Bestandtheile. In der Mehrzahl der Fälle wird bei der Bildung solcher Verbindungen mit Wasser sehr viel Wärme entwickelt, unter Umständen erfolgt sogar ein Erglühen der Substanz, d. h. eine Entwickelung von Licht. Selbstverständlich zeichnen sich die dabei entstehenden Verbindungen durch ihre Beständigkeit aus: um ihre Zersetzung zu bewirken, muss ihnen eine grosse Wärmemenge zugeführt werden, da die Trennung der in Verbindung getretenen Bestandtheile einen bedeutenden Aufwand an Arbeit erfordert. Alle diese Körper gehören zu den bestimmten, gewöhnlich sogar zu den scharf charakterisirten chemischen Verbindungen.

Die Zahl solcher Verbindungen oder **Hydrate** im engeren Sinne, welche ein bestimmter Körper mit Wasser zu bilden vermag, ist gewöhnlich eine geringe, meist entsteht nur ein einziges Hydrat von grosser Beständigkeit. Das in den Hydraten enthaltene Wasser wird oft als **Konstitutionswasser** bezeichnet, wodurch angedeutet werden soll, dass das Wasser in das Gefüge des betreffenden Körpers eingetreten ist, dass seine kleinsten Theilchen mit denen des mit ihm verbundenen Körpers zu einem Ganzen zusammengetreten sind, während in anderen Verbindungen die Wassermolekeln gewissermaassen gesondert bestehen.

Aus der grossen Zahl der Hydrate wollen wir hier nur das wol allgemein bekannte Hydrat des Kalkes oder den gelöschten Kalk erwähnen. Der Kalk wird bekanntlich durch Brennen von Kalkstein erhalten, wobei sich Kohlensäuregas ausscheidet und eine weisse, dichte, kompakte, ziemlich zähe, steinartige Masse zurückbleibt, welche als ungelöschter oder gebrannter Kalk in den Handel gebracht wird. Wird diese Masse mit Wasser übergossen, so findet sofort oder nach Verlauf einer kurzen Zeit eine bedeutende Temperaturerhöhung statt, die ganze Masse erhitzt sich, ein Theil des Wassers verdampft und der Kalk zerfällt unter Absorption von Wasser zu einem Pulver. War die Wasser-Menge genügend und der Kalk rein und gut ausgebrannt, so verliert er die Form einer kompakten Masse und zerfällt vollständig; bei einem Ueberschuss an Wasser löst sich das Produkt darin auf. Der eben beschriebene Prozess heisst Löschen des Kalkes; der gelöschte Kalk, gemengt mit Sand und Wasser (Mörtel) dient zum Verbinden von Bausteinen. Der gelöschte Kalk ist ein bestimmtes Hydrat des Kalkes (Calciumhydroxyd). Bei 100° getrocknet hält er 24,3 Procent Wasser zurück, das erst bei über 400° ausgeschieden wird, wobei wieder ungelöschter Kalk entsteht Bei der Vereinigung von Kalk mit Wasser tritt eine so bedeutende Temperaturerhöhung ein, dass durch die Reaktion Holz, Schwefel, Pulver u. dgl. entzündet werden können. Selbst beim Mengen von ungelöschtem Kalk mit Eis steigt die Temperatur auf 100°. Endlich wird auch Lichtentwickelung beobachtet, wenn ungelöschter Kalk mit einer geringen Menge Wasser in der Dunkelheit übergossen wird. Wie wir schon erwähnt haben, lässt sich aber diesem Hydrat das Wasser noch entziehen [71]).

Phosphorsäureanhydrid dagegen, ein weisser Körper, der beim Verbrennen von Phosphor in trockner Luft entsteht, verbindet

---

71) Bei der Vereinigung von einem Gewichtstheil Kalk mit Wasser werden 245 Wärmeeinheiten entwickelt. Bedingt wird diese hohe Temperatur nur durch die geringe spezifische Wärme des entstehenden Produktes. Bei der Bildung von Aetznatron NaHO aus Natriumoxyd Na^2O und Wasser H^2O, werden auf je ein Gewichtstheil Natriumoxyd 552 Wärmeeinheiten entwickelt.



sich so energisch mit Wasser, dass die Reaktion unter Erglühen erfolgt (der Versuch verlangt daher die grösste Vorsicht) und aus dem entstehenden Hydrate das Wasser selbst durch die stärkste Erhitzung nicht mehr ausgeschieden werden kann. Fast ebenso energisch verbindet sich auch das Schwefelsäureanhydrid SO^3 mit Wasser zu seinem Hydrat — der Schwefelsäure H^2SO^4. In beiden Fällen entstehen bestimmte Verbindungen; da aber die flüssige Schwefelsäure sich beim Erhitzen zersetzen und Dämpfe ihres flüchtigen Anhydrides schon bei gewöhnlicher Temperatur ausscheiden kann, so bildet sie einen deutlichen Uebergang zu den Lösungen und gibt auch, da sie löslich ist, mit überschüssigem Wasser eine wirkliche Lösung. Sind auf 80 Theile Schwefelsäureanhydrid 18 Theile Wasser vorhanden, so lässt sich dieses Wasser selbst bei 300° nicht ausscheiden, die Trennung desselben vom Anhydrid gelingt nur mit Hilfe von Phosphorsäureanhydrid oder durch eine Reihe chemischer Umwandlungen. Die Verbindung H^2SO^4 ist die Schwefelsäure oder das Vitriolöl; dieselbe kann sich mit einer neuen Menge Wasser verbinden und, wenn auf 80 Theile des Anhydrids 36 Theile Wasser genommen werden, so entsteht eine in der Kälte krystallisirende, bei +8° schmelzende Verbindung, während das Vitriolöl selbst bei — 30° nicht erstarrt. Nimmt man noch grössere Mengen Wasser, so löst sich die Schwefelsäure in demselben, und zwar erfolgt Wärmeentwickelung nicht nur bei der Vereinigung mit dem Konstitutionswasser, sondern auch bei weiterem Wasserzusatz, nur in geringerem Masse [72]). Hier sehen wir also, dass von den chemischen Erscheinungen, welche zur Entstehung von Lösungen führen, zu denen, welche bei der Bildung der beständigsten Hydrate wahrgenommen werden, ein allmählicher Uebergang stattfindet und sich eine scharfe Grenze zwischen diesen beiden Arten von Erscheinungen keineswegs ziehen lässt [73]).

---

72) Die der Anmerk. 28 beigegebene Zeichnung veranschaulicht die Wärmeentwickelung beim Vermischen der Schwefelsäure (des Monohydrates $H^2SO^4 = SO^3 + H^2O$) mit verschiedenen Mengen Wasser, auf je 100 Volume der entstehenden Lösung. 98 Gramm Schwefelsäure (H^2SO^4) entwickeln beim Vermischen mit 18 g Wasser 6379 Wärmeeinheiten, bei einer zwei, drei mal grösseren Menge Wasser 9418 resp. 11137 cal., bei einer unbegrenzt grossen Menge Wasser 17860 cal., nach den Bestimmungen von Thomsen. Derselbe Forscher zeigte, dass bei der Bildung von H^2SO^4 aus SO^3 (= 80) und H^2O (= 18 Gewthl.), auf 98 Gewthl. entstehender Schwefelsäure, 21308 cal. entwickelt werden.

73) Somit ist das Wasser in den verschiedenen Hydraten verschieden fest gebunden. Einige Körper binden das Wasser sehr schwach, ihre Hydrate entstehen unter unbedeutender Wärmeentwickelung. Aus den Hydraten anderer Körper dagegen lässt sich das Wasser selbst durch die stärkste Hitze nicht ausscheiden. Es gibt sogar Fälle, wo solche beständige Hydrate aus dem Anhydrid (dem wasserfreien Körper) und Wasser unter geringer Wärmeentwickelung entstehen: Essigsäureanhydrid z. B. entwickelt bei seiner Verbindung mit Wasser



Wir haben im Vorhergehenden die Bildung einer Reihe von verschiedenen Verbindungen des Wassers mit anderen Körpern betrachtet. Diese **Vereinigungsreaktionen des Wassers** führen zur Entstehung neuer homogener zusammengesetzter Körper, d. h. solcher, die aus anderen einfacheren Körpern bestehen. Diese Verbindungen sind zwar homogen, wir müssen aber in denselben die Existenz der sie zusammensetzenden Körper annehmen, da diese letzteren aus ihnen wieder gewonnen werden können. Es ist dieses aber nicht in dem Sinne aufzufassen, dass z. B. in dem Kalkhydrat unmittelbar Wasser als solches vorhanden sei, so wenig wie wir be-

---

nur wenig Wärme, wird aber das entstandene Hydrat (die Essigsäure) stark erhitzt, so destillirt es entweder unzersetzt über oder es zerfällt in neue Körper, liefert aber nicht mehr die beiden ursprünglichen Bestandtheile (Anhydrid und Wasser). In Anbetracht solcher Fälle wird eben das Wasser der Hydrate Konstitutionswasser genannt, wie z. B. das Wasser, welches im Aetznatron oder Natriumhydroxyd (s. 71) enthalten ist. Uebrigens wird auch das Wasser gewisser Hydrate, die dasselbe relativ leicht ausscheiden, nicht als Krystallisations-, sondern als Konstitutionswasser bezeichnet, nicht nur weil diese Hydrate manchmal keine krystallinische Form besitzen, sondern auch weil sie unter ganz analogen Bedingungen wie andere sehr beständige Hydrate entstehen und die Fähigkeit besitzen, wie diese letzteren, in besondere chemische Reaktionen, von denen später die Rede sein wird, einzugehen. Eine scharfe Grenze besteht also zwischen dem Hydrat- (Konstitutions-) Wasser und dem Krystallisationswasser ebensowenig, wie zwischen der Lösung und der Hydratation.

Es ist noch zu bemerken, dass viele Körper bei ihrer Ausscheidung aus wässeriger Lösung, ohne selbst zu krystallisiren, Wasser in demselben locker gebundenen Zustande, wie die Krystalle, zurückhalten; nur kann dies Wasser, wenn die Verbindung nicht krystallinisch ist, nicht als Krystallisationswasser bezeichnet werden. Als Beispiele solcher unbeständiger Hydrate seien die Verbindungen der Thonerde und der Kieselerde mit Wasser genannt. Werden diese Körper aus wässerigen Lösungen durch einen chemischen Prozess ausgeschieden, so erhält man sie stets mit einem Gehalt an Wasser; selbst wenn sie bei einer bestimmten Temperatur zur Vertreibung des hygroskopischen Wassers getrocknet werden, so halten sie dennoch Wasser zurück, aber in wechselnder Menge. Dass sich hier neue wasserhaltige chemische Verbindungen bilden, ist besonders deutlich aus dem Verhalten der Thonerde und der Kieselerde in wasserfreiem Zustande zu ersehen, in welchem dieselben mit Wasser in keine direkte Verbindung eingehen und ganz andere Eigenschaften besitzen, als ihre Verbindungen mit Wasser. Viele kolloïdale Körper bilden bei ihrer Ausscheidung aus wässerigen Lösungen gleichfalls derartige Verbindungen mit Wasser, die fest und gewöhnlich nicht krystallinisch sind. Ausserdem können die Kolloïde Wasser auch in verschiedenen anderen Zuständen zurückhalten (s. Anm. 17 und 18), indem sie häufig gallertartige Massen geben. In erstarrtem Leim oder gekochtem Eiweiss werden bedeutende Wassermengen zurückgehalten; dieses Wasser kann durch Auspressen nicht entfernt werden, woraus zu schliessen ist, dass sich eine Verbindung des betreffenden Körpers mit Wasser gebildet haben muss. Beim Trocknen wird dieses Wasser zwar leicht, aber nicht vollständig entfernt — ein Theil desselben bleibt zurück und wird gewöhnlich als zu einem Hydrat gehörig betrachtet, obgleich es sehr schwierig, wenn nicht unmöglich ist, hier bestimmte Verbindungen mit Wasser zu erhalten. Diese Beispiele veranschaulichen eben auf das deutlichste, dass eine scharfe Grenze zwischen den Lösungen, den Krystallhydraten und den Hydraten im engeren Sinne sich nicht ziehen lässt.

haupten würden, dass das Wasser Eis oder Dampf enthalte. Wenn wir sagen, dass in einem Hydrat Wasser enthalten ist, so wollen wir nur darauf hinweisen, dass es chemische Reaktionen gibt, in denen einerseits durch Einführung von Wasser in einen Körper dieses Hydrat entsteht, und andere, in denen aus dem Hydrat das Wasser wieder ausgeschieden wird. Wenn nun die in einem Hydrat wirkenden Anziehungskräfte so schwach sind, dass dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zersetzt, so tritt das Wasser als eines seiner Dissoziationsprodukte auf. Hierdurch unterscheiden sich aller Wahrscheinlichkeit nach die Lösungen von anderen Hydraten, in denen das Wasser energischer gebunden ist und eine feste Verbindung mit dem wasserfreien Körper bildet.

Zweites Kapitel.

Zusammensetzung des Wassers. Wasserstoff.

Es fragt sich nun, ob das **Wasser** selbst nicht ein **zusammengesetzter Körper** ist, ob es nicht aus einfacheren Körpern gebildet werden und in dieselben wieder zerfallen kann? Wenn das Wasser indessen auch ein zusammengesetzer Körper ist und in seine Bestandtheile zerfallen kann, so ist es zweifellos eine **bestimmte** chemische Verbindung, die sich durch den festen Zusammenhang der sie zusammensetzenden Theile auszeichnet. Es folgt dieses schon daraus, dass das Wasser als ein einheitliches Ganzes in alle drei Aggregatzustände übergeht, ohne irgendwie seine Eigenschaften zu ändern und in seine Bestandtheile zu zerfallen, (während sowol Lösungen, als auch viele Hydrate nicht unzersetzt flüchtig sind). Dass das Wasser kein einfacher Körper ist, sondern, wie viele andere zusammengesetzte Körper, aus zwei Stoffen besteht, ist eine der wichtigen Entdeckungen, die zu Ende des vorigen Jahrhunderts gemacht wurden. Der Beweis hierfür wurde nach zwei Methoden erbracht: durch Analyse und Synthese, d. h. durch Zersetzung des Wassers in seine Bestandtheile und durch seine Bildung aus denselben. Es ist dies der Weg, auf welchem überhaupt die Zusammengesetztheit eines Körpers am deutlichsten veranschaulicht werden kann.

Synthetisch wurde das Wasser zum ersten Male im Jahre 1781 vom Engländer Lord Cavendish dargestellt. Derselbe verbrannte das von ihm dargestellte Wasserstoffgas in dem damals gleichfalls schon bekannten Sauerstoffgas, und da er hierbei die Bildung von Wasser beobachtete, so folgerte er, dass letzteres aus diesen beiden Gasen zusammengesetzt sei. Obgleich nun Cavendish keine genaueren Versuche angestellt hatte, aus denen mit Sicherheit hervorgegangen wäre, dass das Wasser ein zusammengesetzter Körper ist und aus

denen auf das Mengenverhältniss der das Wasser bildenden Bestandtheile hätte geschlossen werden können, so hatte er dennoch die richtige Schlussfolgerung gezogen, welche aber nicht sogleich allgemeine Anerkennung fand, denn neue Anschauungsweisen brechen sich nur schwer Bahn, und zu solchen gehörte die Vorstellung, dass das Wasser ein zusammengesetzter Körper sei. Die Richtigkeit derselben wurde erst anerkannt, nachdem zahlreiche Versuche gemacht worden waren, an deren Resultat nicht mehr zu zweifeln war. Die grundlegenden Versuche, durch welche auf synthetischem Wege bewiesen wurde, dass das Wasser ein zusammengesetzter Körper ist, sind im Jahre 1789 von Monge, Lavoisier, Fourcroy und Vauquelin ausgeführt worden. Durch Verbrennen von Wasserstoff fanden diese Forscher, dass das Wasser aus 15 Theilen Wasserstoff und 85 Theilen Sauerstoff besteht. Zugleich bewiesen sie, dass das Gewicht des entstehenden Wassers gleich der Summe der Gewichte der dasselbe bildenden Bestandtheile ist. Im Wasser ist folglich alle Substanz enthalten, welche sowol den Sauerstoff, als auch den Wasserstoff bildet.

Von der Synthese des Wassers wenden wir uns jetzt zur Analyse, d. h. zur Zerlegung des Wassers in seine Bestandtheile. Die Analyse kann mehr oder weniger vollständig sein; entweder kann man die beiden Bestandtheile des Wassers einzeln darstellen oder man kann nur den einen ausscheiden und den andern in einen neuen Körper überführen, in welchem man diesen Bestandtheil dann durch Wägen bestimmt. Letzteres wäre eine Ersetzungs-Reaktion; in der Analyse finden solche Reaktionen sehr oft Anwendung. Die erste Analyse des Wassers wurde im Jahre 1784 von Lavoisier und Meusnier ausgeführt. Der von denselben benutzte Apparat bestand aus einer Glasretorte, die mit einer abgewogenen Menge Wasser, natürlich gereinigtem, gefüllt war. Der Retortenhals war mit einem mit Eisendrehspänen gefüllten Porzellanrohr verbunden, das in einem Ofen mittelst Kohlen bis zur Rothgluth erhitzt wurde. Beim Durchstreichen der Wasserdämpfe durch das glühende Rohr zersetzte sich ein Theil derselben, während ein anderer unzersetzt blieb und sich in der mit dem Rohre verbundenen Kühlschlange kondensirte und in das untergestellte Gefäss abfloss. Das bei der Zersetzung entstehende Gas wurde in einer Glasglocke aufgefangen und das erhaltene Volum gemessen, aus welchem dann, da das spezifische Gewicht bekannt war, das Gewicht des Gases berechnet werden konnte. Der sich im Porzellanrohr zersetzende Theil des Wassers erwies sich in den Versuchen von Lavoisier und Meusnier gleich dem Gewicht des in der Glocke aufgefangenen Gases plus der Gewichtszunahme der Eisendrehspäne. Das Wasser hatte sich also in ein Gas und in eine mit dem Eisen

in Verbindung getretene Substanz zersetzt. Diese Substanz und das Gas bilden also die Bestandtheile des Wassers. Bei dieser ersten Analyse war nur der eine der beiden gasförmigen Bestandtheile des Wassers isolirt worden; es lassen sich aber auch beide zugleich gesondert aufsammeln, wenn die Zersetzung des Wassers durch den galvanischen Strom oder einfach durch Erhitzen ausgeführt wird [1]).

Das Wasser ist ein schlechter Stromleiter, in reinem Zustande kann es einen schwachen galvanischen Strom nicht leiten, es wird aber leitungsfähiger, wenn man darin irgend ein Salz oder eine Säure auflöst. Angesäuertes **Wasser wird durch deh galvanischen Strom zersetzt.** Zum Säuern nimmt man gewöhnlich etwas Schwefelsäure und benutzt zum Einleiten des Stromes Platin-Elektroden (da Platin nicht, wie viele andere Metalle, von der Säure angegriffen wird), welche durch Drähte mit einer galvanischen Batterie verbunden sind. Beim Durchleiten des Stromes erscheinen an den Elektroden Bläschen eines Gases [2]), das beim Entzünden leicht explodirt [3]) und daher **Knallgas** genannt worden ist. Dasselbe ist ein Gemisch der beiden Gase, die bei der Zersetzung des Wassers entstehen. Wird Knallgas mit einem glühenden Körper in Berührung gebracht, z. B. mit einem brennenden Holzspan, so verbinden sich die beiden Gase von neuem zu Wasser, wobei eine so grosse Wärmemenge entwickelt wird, dass die Dämpfe des entstehenden Wassers sich

1) Die ersten Versuche der Synthese und Analyse des Wassers waren jedoch nicht vollkommen überzeugend, denn Davy glaubte noch lange, dass man bei Zersetzung des Wassers durch den galvanischen Strom ausser Wasserstoff und Sauerstoff auch eine Säure und ein Alkali erhält. Erst nachdem er durch eine Reihe von Versuchen festgestellt hatte, dass das Erscheinen von Säure und Alkali bei der Zersetzung des Wassers durch darin enthaltene Beimengungen (namentlich von salpetersaurem Ammonium) bedingt wird, überzeugte er sich, dass das Wasser ausschliesslich aus Wasserstoff und Sauerstoff besteht. Endgiltig wurde die Zusammensetzung des Wassers erst durch die quantitave Bestimmung seiner Bestandtheile festgestellt. Was über das Wasser gesagt wurde, gilt auch von allen anderen zusammengesetzten Körpern: die Zusammensetzung eines jeden derselben kann nur durch die Gesammtheit einer grösseren Zahl von darauf bezüglichen Daten als sicher festgestellt betrachtet werden.

2) Dieses Gas wird in einem Voltameter aufgesammelt.

3) Um diese Explosion auf eine ganz ungefährliche Weise beobachten zu können, giesst man in einen eisernen Mörser Seifenwasser, aus dem sich leicht Seifenblasen bilden können. In dieses Seifenwasser leitet man nun durch eine Glasröhre Knallgas ein, das man durch Einwirken des galvanischen Stromes auf Wasser darstellt. Man erhält auf diese Weise mit Knallgas gefüllte Seifenblasen, in denen (nach dem Abstellen des das Knallgas gebenden Apparates) durch Entzünden mittelst eines brennenden Spanes eine starke Explosion hervorgerufen wird. Damit der Versuch nicht gefährlich werde, dürfen nur kleine Blasen entzündet werden. Etwa zehn Bläschen von der Grösse einer Erbse geben schon eine starke, einem Pistolenschuss ähnliche Explosion.

bedeutend ausdehnen, und zwar so schnell, dass eine Explosion erfolgt, die der des Pulvers ähnlich ist.

Um die Natur der Zersetzungsprodukte des Wassers festzustellen, müssen die sich an jeder Elektrode entwickelnden Gase einzeln aufgesammelt werden. Man bedient sich hierzu einer gebogenen Röhre (Fig. 30), die an einem Ende offen und am andern zugeschmolzen ist. In den geschlossenen Schenkel der Röhre ist ein Platindraht eingeschmolzen, welcher in ein Platinblech ausläuft. Das Rohr wird mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser gefüllt [4]) und darauf auch in den offenen Schenkel desselben eine Platinelektrode getaucht. Wird nun der galvanische Strom durchgeleitet, so vermischt sich das aus dem offenen Schenkel entweichende Gas mit der Luft, während in dem geschlossenen Schenkel das Gas sich über dem Wasser ansammelt und dasselbe allmählich verdrängt. Auf diese Weise lässt sich immer eines der entstehenden Gase leicht aufsammeln und untersuchen, denn man braucht den Strom nur in entgegengesetzter Richtung durchzuleiten, um aus dem Wasser auch das andere Gas zu erhalten. War die Elektrode in dem geschlossenen Schenkel mit dem Zink der Batterie in Verbindung, so erhält man ein brennbares Gas, was sich leicht beweisen lässt, wenn man den offenen Schenkel mit dem Finger schliesst, durch Neigen des Rohres das Gas aus dem geschlossenen Schenkel in den offenen überführt und letzterem, nach Entfernung des Fingers, eine Flamme nähert; hierbei entzündet sich das Gas. Dieses brennbare Gas ist **Wasserstoff** (Fig. 31). Wenn bei Anstellung desselben Versuches die Elektrode im geschlossenen Schenkel mit dem positiven Pole (d. h. mit Kohle, Kupfer Platin) in Verbindung ist, so erhält man ein Gas, das selbst nicht brennt, wol aber das Brennen sehr energisch unterhält; ein glimmender Span entzünden sich in demselben sofort. Das an der Anode oder an dem positiven Pole sich ansammelnde Gas ist der **Sauerstoff** (Fig. 32), der in der Luft und, wie wir bereits gesehen, in dem rothen Quecksilberoxyd enthalten ist.



Fig. 30. Zersetzung des Wassers durch den galvanischen Strom. Im zugeschmolzenen Schenkel sammelt sich eines der Gase an, wobei die Eigenschaften desselben leicht festgestellt werden können $^1/_{12}$.

4) Um das Rohr zu füllen, neigt man den zugeschmolzenen Schenkel desselben nach unten und giesst dann durch den offenen Schenkel das mit Schwefelsäure angesäuerte Wasser hinein.

Bei der Zersetzung des Wassers erscheint folglich an dem positiven Pole Sauerstoff und an dem negativen Wasserstoff; Knallgas ist ein Gemisch beider Gase. Der Wasserstoff entzündet sich an der Luft und bildet mit dem Sauerstoff derselben wieder Wasser. Die Explosion des Knallgases erklärt sich durch das Verbrennen des mit Sauerstoff gemischten Wasserstoffs. Um das gegenseitige Mengenverhältniss der bei der Zersetzung des Wassers ent-

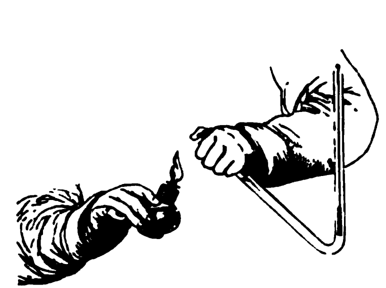


Fig. 31. Untersuchung des Wasserstoffs auf seine Brennbarkeit.



Fig. 32. Untersuchung des Sauerstoffs mittelst eines glimmenden Spanes ¹/₁₂.

stehenden Gase festzustellen, benutzt man einen Apparat (Fig. 33), der aus einem Glasgefässe besteht, durch dessen Boden zwei Platinelektroden gehen und in welches angesäuertes Wasser eingegossen wird. Mit solchem Wasser werden auch zwei Glascylinder von gleicher Grösse gefüllt, die man über die Elektroden stülpt, jedoch so, dass das Wasser nicht ausfliesst. Wird nun der galvanische Strom durchgeleitet, so sammelt sich in dem einen Cylinder, der durch die Zersetzung des Wassers entstehende Wasserstoff und in dem andern Sauerstoff, wobei man sich leicht überzeugen kann, dass das Volum des Wasserstoffs zwei mal so gross, als das des Sauerstoffs ist. Es entstehen folglich, bei der Zersetzung des Wassers zwei Volume Wasserstoff und ein Volum Sauerstoff.



Fig. 33. Zersetzung des Wassers durch den galvanischen Strom, um das Volum-Verhältniss zwischen Wasserstoff und Sauerstoff festzustellen.

Auch **durch Einwirkung von Hitze** kann das Wasser in seine Bestandtheile zersetzt werden. In Gegenwart von Silber, bei dessen Schmelztemperatur (960°), zersetzt sich das Wasser in der Weise, dass der frei werdende Sauerstoff vom geschmolzenen Silber absorbirt oder gelöst wird. Beim Erkalten des Silbers wird aber der absorbirte Sauerstoff wieder ausgeschieden. Uebrigens ist ein solcher Versuch nicht ganz überzeugend, denn man kann annehmen, dass die Zersetzung des Wassers hierbei nicht durch das Erhitzen, sondern infolge der Einwirkung des Silbers vor sich gehe, dass

also das Silber dem Wasser den Sauerstoff entziehe. Direkt lässt sich die Zersetzung des Wassers durch Erhitzen nicht zeigen, weil die Bestandtheile des Wassers, wenn sie zusammenbleiben, bei eintretender Temperatur-Erniedrigung sich wieder zu Wasser vereinigen. Wenn man Wasserdampf durch eine glühende Röhre, in deren Mitte die Temperatur auf 1000° gesteigert wird, leitet, so zersetzt sich ein Theil des Wassers [5]) und bildet Knallgas. Bei weiterem Vordringen durch die kältern Theile der Röhre jedoch bildet das Knallgas wieder Wasser, da bei niedrigerer Temperatur Wasserstoff und Sauerstoff sich von neuem vereinigen [6]). Die Zersetzung des Wassers durch Einwirken hoher Temperatur konnte erst demonstrirt werden, als in den 50-ger Jahren Henry Sainte-Claire Deville den Begriff der Dissoziation in die Wissenschaft einführte. Unter Dissoziation verstand derselbe einen sich fortwährend verändernden chemischen Zustand, den er mit der Verdampfung verglich, unter der Voraussetzung, dass eine Zersetzung dem Sieden analog sei.

---

5) Da das Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff unter bedeutender Temperatur-Erhöhung entsteht und ausserdem zersetzbar ist, so muss diese Reaktion auch umkehrbar sein (siehe Einleitung); folglich kann auch die Zersetzung des Wassers durch starkes Erhitzen nicht vollständig sein, denn sie wird durch die entgegensetzte Reaktion begrenzt. Streng genommen, ist es eigentlich unbekannt, wie viel Wasser bei einer gegebenen hohen Temperatur zersetzt wird, obgleich verschiedene Forscher (Bunsen u. and.) sich bemüht haben diese Frage zu entscheiden. Alle hierauf bezüglichen (auf Beobachtungen des Druckes bei der Explosion beruhenden) Berechnungen bleiben zweifelhaft, weil eben der Ausdehnungskoëffizient und die Wärmekapazität der Gase bei so hohen Temperaturen unbekannt sind.

6) In den 40-ger Jahren machte Grove die Beobachtung, dass wenn ein Platindraht in der Knallgas-Flamme zum Schmelzen, also auf die Temperatur, bei welcher die Bildung des Wassers erfolgt, gebracht wird und ein vom Ende des Drahtes abschmelzender Platintropfen ins Wasser fällt, wieder Knallgas entsteht, indem das Wasser durch das geschmolzene Platin zersetzt wird. Damals wurde diese Erscheinung: die Zersetzung des Wassers bei seiner Bildungs-Temperatur, für ein Paradoxon gehalten, das erst in den 50-ger Jahren, als H. Sainte-Claire Deville den Begriff der Dissoziation in die Wissenschaft einführte, seine Erklärung fand. Die Einführung dieses Begriffes bildet eine wichtige Epoche in der wissenschaftlichen Chemie und die weitere Entwickelung desselben gehört zu den Aufgaben der modernen chemischen Forschung. Das gleichzeitige Bestehen und Zersetzen von Wasser bei hohen Temperaturen erklärt sich aus dem analogen Verhalten von flüchtigen Flüssigkeiten, die bei bestimmten Temperaturen als Flüssigkeit und als Dampf bestehen können. Wie der Dampf, wenn er das Maximum seiner Tension erreicht, einen begrenzten Raum sättigt, so streben auch die Dissoziationsprodukte nach dem Maximum ihrer Spannung, nach dessen Erreichung die Zersetzung ebenso aufhört, wie die Verdampfung. Wird aber der entstandene Dampf entfernt (d. h. wird sein Partialdruck verringert), so beginnt wieder die Verdampfung, ebenso geht auch, nach dem Entfernen der Dissozionsprodukte, die stehen gebliebene Zersetzung wieder weiter. Das soeben über die Dissoziation Gesagte führt zu den verschiedensten den Mechanismus der chemischen Reaktionen betreffenden Folgerungen, so dass wir noch öfters darüber zu sprechen haben werden.



Zur Veranschaulichung der Zersetzbarkeit des Wassers durch **Dissoziation** oder durch Erhitzen auf eine Temperatur, die derjenigen nahe kommt, bei welcher das Wasser sich aus seinen Elementen bilden kann, mussten die dabei gleichzeitig entstehenden Gase: Wasserstoff und Sauerstoff von einander getrennt werden, ehe das Gemisch Zeit zur Abkühlung gefunden hatte. Deville benutzte dazu die Verschiedenheit in der Dichte der beiden Gase.

In einen starke Hitze gebenden Ofen (der mit kleinen, ausgesuchten Koksstückchen geheitzt wird) bringt man ein breites Porzellanrohr (Fig. 34), in welches ein anderes Rohr von geringerem Durchmesser eingestellt ist. Dieses letztere muss porös sein, am besten aus unglasirtem Thone bestehen. Sowol das äussere Rohr, als auch das in dasselbe eingekittete innere Rohr werden an ihren beiden Enden, gleichfalls durch Kitt, mit je zwei engeren Glasröhren: $a - d$ und $b - c$ verbunden. Diese Anordnung ermöglicht es in den ringförmigen Raum,



Fig. 34. Zersetzen des Wassers durch Einwirken von Hitze und Isolirung des sich hierbei bildenden Wasserstoffs mittelst einer porösen Thonröhre 1/10.

der zwischen dem Thonrohr und dem dasselbe umgebenden breiten Rohre bleibt, Gas einzuleiten und die sich in diesem Raume ansammelnden Gase aufzufangen. Leitet man in das innere Thonrohr durch das Rohr d Wasserdampf, der in einer Retorte oder einem Kolben gebildet wird, so erfolgt in dem glühenden Raum die Zersetzung dieses Dampfes in Sauerstoff und Wasserstoff. Nun besitzen diese beiden Gase eine sehr verschiedene Dichte; der Wasserstoff ist 16 mal leichter, als der Sauerstoff. Durch poröse Wände dringen leichte Gase mit einer grösseren Geschwindigkeit als dichtere, daher gelangt der Wasserstoff durch die Poren des Thonrohrs in den ringförmigen Raum in grösserer Menge, als der Sauerstoff. Der in den ringförmigen Raum gelangende Wasserstoff kann aber nur in dem Falle aufgesammelt werden, wenn kein Sauerstoff vorhanden ist, mit dem er sich zu Wasser vereinigen kann. Man füllt daher den ringförmigen Raum mit einem das Brennen nicht unterhaltendem und sich mit Wasserstoff nicht verbindendem Gase, also mit Stickstoff oder Kohlensäuregas. Letzteres leitet man durch das Rohr c ein und den entstehenden Wasserstoff durch das Rohr b ab. Der Wasserstoff wird natürlich mit etwas Kohlensäuregas gemischt sein, und gleichzeitig wird ein Theil der Kohlensäure durch die Poren des Thons auch in das innere Rohr dringen. In

letzterem sammelt sich der durch die Zersetzung des Wassers entstehende Sauerstoff, den man durch das Rohr *a* ableiten kann. Ein Theil des Sauerstoffs wird freilich durch die Poren des Thons auch in den ringförmigen Raum eintreten. Doch, wie bereits gesagt, wird dieser Theil viel geringer sein, als die Menge des dahin gelangenden Wasserstoffs, weil Sauerstoff 16 mal dichter, als Wasserstoff ist. Das Volum des durch die Thonwand dringenden Sauerstoffs wird also (da die Menge der durch Thonwände dringenden Gase den Quadratwurzeln aus den Dichten derselben umgekehrt proportional ist), vier mal kleiner, als das Volum des durchgehenden Wasserstoffs sein. Der in den ringförmigen Raum gedrungene Sauerstoff wird sich bei eintretender Abkühlung wieder mit Wasserstoff vereinigen; doch hierzu werden auf je ein Volum Sauerstoff, zwei Volum Wasserstoff erforderlich sein, während durch die Thonröhre wenigstens vier Volume Wasserstoff dringen werden; ein Theil des Wasserstoffs wird daher in dem ringförmigen Raum frei bleiben. Dagegen wird eine entsprechende, von der Zersetzung des Wassers zurückgebliebene Menge Sauerstoff aus dem inneren Rohre entweichen. Wenn man das sowol dem Sauerstoff, als auch dem Wasserstoff beigemengte Kohlensäuregas in der Wanne durch eine alkalische Lösung, z. B. durch Natronlauge absorbirt, so sammelt sich in dem Cylinder Knallgas an.

Viel leichter lässt sich die Zersetzung des Wassers durch Substitution ausführen, in Folge der Verwandtschaft, die einige Körper zum Sauerstoff oder Wasserstoff des Wassers besitzen. Bringt man mit Wasser einen Körper zusammen, der demselben Sauerstoff entzieht und an die Stelle des Wasserstoffs tritt, so erhält man aus dem Wasser dieses letztere Gas in freiem Zustande. So z. B. gibt Natrium mit dem Wasser Wasserstoff, während Chlor, indem es sich mit dem Wasserstoff verbindet, Sauerstoff frei macht.

Wasserstoff wird aus dem Wasser durch solche Metalle ausgeschieden, die die Fähigkeit besitzen an der Luft ein Oxyd-Hammerschlag (oder Kalk, wie es Stahl nennt) — zu bilden, also Metalle, die verbrennen oder sich mit Sauerstoff vereinigen können. Die Fähigkeit sich mit Sauerstoff zu vereinigen und folglich auch Wasser zu zersetzen oder Sauerstoff auszuscheiden, besitzen die Metalle in sehr verschiedenem Grade [7]). Am energischsten

---

7) Zur Veranschaulichung des Unterschiedes in der Verwandtschaft des Sauerstoffs zu den verschiedenen einfachen Körpern genügt eine Vergleichung der Wärmemengen, die sich bei der Vereinigung dieser Körper mit je 16 Gewichtstheilen Sauerstoff entwickeln. Natrium entwickelt nach den Daten von N. Beketow, 100 Tausend Calorien (oder Wärmeeinheiten), wenn die Verbindung Na^2O entsteht oder 46 Thl. Na sich mit 16 Thl. Sauerstoff verbinden, Wasserstoff 69 Tausend Cal. (wenn Wasser H^2O entsteht), Eisen 69 Tausend Cal. (wenn sich das



wirken Kalium und Natrium. Ersteres ist in der Potasche, letzteres in der Soda enthalten; beide Metalle sind leichter als Wasser, weich und an der Luft leicht veränderlich. Wird eines derselben mit Wasser in Berührung gebracht, so kann man schon bei gewöhnlicher Temperatur [8]) unmittelbar eine Wasserstoff-Menge

---

Oxydul FeO bildet) und 64 T. (wenn das Oxyd Fe^2O^3 entsteht), Zink 86 Taus. Cal. (beim Entstehen von ZnO), Blei 51 T. Cal. (bei der Bildung von PbO), Kupfer 38 T. Cal. (beim Entstehen von CuO) und Quecksilber 31 Taus. Cal. (wenn das Oxyd HgO entsteht). Uebrigens können diese Zahlen dem Verwandtschafts-Grade nicht direkt entsprechen, weil in den einzelnen Fällen der physikalische (und mechanische) Zustand der sich mit dem Sauerstoff verbindenden Körper sehr verschieden ist. Der Wasserstoff ist ein Gas und bildet mit dem Sauerstoff flüssiges Wasser, verändert also seinen Aggregatzustand und gibt hierbei Wärme ab. Zink und Kupfer sind feste Körper und geben mit Sauerstoff gleichfalls feste Oxyde. Der als Gas auftretende Sauerstoff geht in diesen Fällen in einen flüssigen oder festen Körper über und muss daher bei der Bildung der Oxyde einen Theil seines Wärmevorrathes abgeben. Die Kontraktion (und folglich auch die mechanische Arbeit) ist gleichfalls in den einzelnen Fällen verschieden (wie weiter unten auseinander gesetzt werden wird). Es können daher die die Bildungswärme ausdrückenden Zahlen nicht direkt von der Verwandtschaft oder dem Verluste an innerer Energie, die in den einfachen Körpern vorhanden war, abhängen, doch werden diese Zahlen bis zu einem gewissen Grade der Reihenfolge entsprechen, in welcher die einfachen Körper hinsichtlich ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff stehen. Quecksilberoxyd, das die kleinste Bildungswärme (unter den angeführten Beispielen) zeigt, ist auch am unbeständigsten, es zersetzt sich leicht unter Ausscheidung von Sauerstoff, während Natriumoxyd, bei dessen Bildung die grösste Wärmemenge entwickelt wird, die Fähigkeit besitzt alle anderen Oxyde zu zersetzen und ihnen den Sauerstoff zu entziehen. Den augenscheinlichen Zusammenhang zwischen der Verwandtschaft und der Wärme-Abgabe und Aufnahme, welchen in den 40-ger Jahren Favre und Silbermann und später Thomsen (in Dänemark) und Berthelot (in Frankreich) sicher feststellten, haben viele Forscher und namentlich der zuletzt Genannte durch das Prinzip der grössten Arbeit zum Ausdruck gebracht. Dieses Prinzip lautet, dass unter den möglichen chemischen Reaktionen nur diejenigen eintreten, bei denen die grösste Menge chemischer (latenter, potentialer) Energie in Wärme übergeht. Nach dem oben Auseinandergesetzten ist es aber erstens nicht möglich aus der Summe der bei einer Reaktion (im Kalorimeter) beobachteten Wärmemenge, die Wärme abzusondern, die ausschliesslich der chemischen Einwirkung entspricht; zweitens existiren viele augenscheinlich endothermische Reaktionen, die unter denselben Bedingungen, wie die exothermischen vor sich gehen (Kohle brennt im Schwefeldampf, indem sie Wärme aufnimmt und im Sauerstoff verbrennt sie unter Abgabe von Wärme) und drittens, weil umkehrbare Reaktionen bekannt sind, bei denen in der einen Richtung Wärme abgegeben und in der entgegengesetzten aufgenommen wird. Das Prinzip der grössten Arbeit konnte daher in seiner ursprünglichen Form nicht aufrecht erhalten werden; den Forschungen auf diesem Gebiete, in welchem heute unermüdlich gearbeitet wird, wird es wol, aller Wahrscheinlichkeit nach, gelingen, das allgemeine Gesetz zu finden, das der Thermochemie bis jezt noch mangelt.

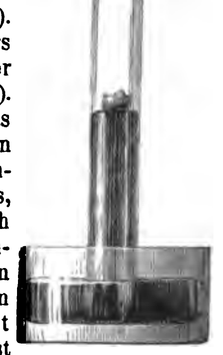
8) Wirft man ein Stück metallischen Natriums auf Wasser, so wird dieses sofort zersetzt; das Natrium schwimmt dabei (seiner Leichtigkeit wegen) auf dem Wasser, in dem es sich fortwährend hin und her bewegt (getrieben durch das sich entwickelnde Gas). Der sich ausscheidende Wasserstoff kann entzündet werden. Dieser Versuch muss vorsichtig angestellt werden, da leicht Explosion

erhalten, die der Menge des angewendeten Metalles entspricht. 39 Grm. Kalium oder 23 Grm. Natrium scheiden ein Grm. Wasserstoff aus, der ein Volum von 11,16 Liter bei 0° und 760 mm. einnimmt. Um dieses zu beobachten, verfährt man folgendermassen: in ein Gefäss mit Wasser giesst man eine Lösung von Natrium in Quecksilber oder das sogen. Natriumamalgam, welches schwerer als Wasser ist und zu Boden sinkt; hierbei wirkt das Natrium auf das Wasser und scheidet Wasserstoff aus, während das Quecksilber keine Einwirkung ausübt und in derselben Menge zurückbleibt in welcher es zum Lösen des Natriums genommen wurde. Der Wasserstoff scheidet sich allmählich in Form von aufsteigenden Bläschen aus.

Ausser dem entweichenden Wasserstoff und der in Lösung bleibenden festen Substanz (die durch Eindampfung der Lösung ausgeschieden werden kann), entstehen hierbei keine anderen Produkte. Man erhält aus zwei Körpern (Wasser und Natrium) ebenso viele neue Körper (Wasserstoff und die im Wasser gelöst bleibende Substanz); die Reaktion muss folglich als eine doppelte Umsetzung angesehen werden. Angewandt waren: Natrium im freien Zustande und Wasser, das aus Sauerstoff und Wasserstoff besteht; erhalten wurden: Wasserstoff im freien Zustande und eine feste Substanz, das bekannte Aetznatron, das aus Natrium, Sauerstoff und der Hälfte des im Wasser enthaltenen Wasserstoffs besteht. Aetznatron wäre demnach Wasser, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs durch metallisches Natrium ersetzt ist. Diese Reaktion lässt

---

erfolgen kann, wenn z. B. das sich bewegende Natrium in Ruhe kommt (indem es an der Gefässwandung haften bleibt) und das dasselbe zunächst umgehende Wasser stark erwärmt (hierbei verbindet sich wol NaHO mit Na zu Na^2O, das durch seine Verbindung mit Wasser eine so starke Erhitzung hervorruft, dass plötzliche Dampfbildung eintritt). Gefahrlos lässt sich der Versuch der Zersetzung des Wassers durch Natrium in einem mit Quecksilber gefüllten Glascylinder ausführen, der über eine Quecksilberwanne gestülpt ist (Fig. 35). Zuerst führt man in den Cylinder etwas Wasser ein das seiner Leichtigkeit wegen natürlich oben schwimmt, und dann mittelst einer Zange ein, in Papier gewickeltes Natriumstückchen. Letzteres kommt auf die Oberfläche des Wassers, das es sofort zersetzt, wobei der entstehende Wasserstoff sich im Cylinder ansammelt und nach der Zersetzung bequem untersucht werden kann. Am gefahrlosesten und anschaulichsten wird aber dieser Versuch in der Weise ausgeführt, dass man ein Stück Natrium (das vom Erdol, in dem es aufbewahrt wird, gut gereinigt ist) in ein feines Kupferdrathnetz wickelt und mittelst einer Zange oder direkt mittelst einer mit einem Drahtkorb versehenen Zange unter Wasser hält. Die Wasserstoff-Entwicklung geht hierbei ganz ruhig vor sich und die aufsteigenden Gasblasen können unter einer Glasglocke gesammelt und dann entzündet werden.


Fig. 35. Bildung von Wasserstoff bei der Zersetzung des Wassers durch Natrium.

sich durch die folgende, aus dem soeben Gesagten verständliche Gleichung [9]) ausdrücken: $H^2O + Na = NaHO + H$.

Natrium und Kalium wirken auf Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ein, andere schwerere Metalle nur bei höherer Temperatur und nicht so schnell und energisch. Magnesium und Calcium z. B. verdrängen den Wasserstoff nur bei der Siedetemperatur des Wassers, Zink und Eisen dagegen sogar nur bei Rothgluth, während Kupfer, Blei, Quecksilber, Silber, Gold und Platin das

---

9) Dieses ist eine stark exothermische Reaktion. Wird viel Wasser angewandt, so löst sich alles entstehende Aetznatron NaHO im Wasser und auf je 23 Gramme Natrium werden gegen $42^1/_2$ Tausend Wärmeeinheiten entwickelt (oder $42^1/_2$ grosse Calorien). Da 40 g Aetznatron entstehen, die, nach direkten Bestimmungen zu urtheilen, beim Lösen in viel Wasser ungefähr 10 Tausend Cal. entwickeln, so würde, wenn kein Ueberschuss von Wasser vorhanden wäre und keine Lösung erfolgte, die Reaktion $Na + H^2O = H + NaHO$ etwa $32^1/_2$ Tausend Cal. entwickeln. Diese Reaktion muss, da, wie wir später sehen werden, der Wasserstoff in seinen kleinsten Theilchen aus H^2 und nicht aus H besteht, durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden: $2Na + 2H^2O = H^2 + 2NaHO$. Der letzteren entspricht eine Wärmemenge von + 65 Taus. Calorien. Das wasserfreie Natriumoxyd Na^2O bildet im Wasser das Hydrat 2NaHO, wobei, wie Beketow gezeigt hat, $35^1/_2$ Tausend Cal. entwickelt werden. Der Reaktion $2Na + H^2O = H^2 + Na^2O$ werden folglich $29^1/_2$ Tausend Calorien entsprechen. Diese Wärmemenge ist geringer, als die, welche sich bei der Vereinigung des Natriumoxydes mit Wasser zum Aetznatron entwickelt; es ist also sehr natürlich, dass immer das Hydrat NaHO und nicht die wasserfreie Substanz Na^2O entsteht. Die Nothwendigkeit dieser mit der Wirklichkeit übereinstimmenden Folgerung ergibt sich auch aus der Beobachtung von Beketow, nach welcher das wasserfreie Natriumoxyd direkt mit Wasserstoff in Reaktion tritt und Natrium ausscheidet: $Na^2O + H = NaHO + Na$. Diese Reaktion erfolgt unter Wärme-Abgabe und zwar von etwa 3 Tausend Calorien, weil beim Vereinigen von Na^2O mit H^2O — $35^1/_2$ Tausend und von Na mit H^2O — $32^1/_2$ Taus. Cal. entwickelt werden. Uebrigens geht auch die entgegengesetzte Reaktion $NaHO + Na = Na^2O + H$ (gleichfalls beim Erwärmen) vor sich; bei derselben wird folglich Wärme aufgenommen. Wir haben hier ein Beispiel kalorimetrischer Berechnungen vor uns, aus denen der geringe Nutzen des Gesetzes der grössten Arbeit zur Erklärung der umkehrbaren Reaktionen zu ersehen ist. Es ist aber zu bemerken, dass alle umkehrbaren Reaktionen nur wenig Wärme abgeben oder aufnehmen, so dass, nach der Anmerkung 6 (und Kap. 1. Anm. 25) die Ursache der Nichtübereinstimmung der Regel der grössten Arbeit mit der Wirklichkeit zuerst wol darin zu suchen ist, dass wir keine Mittel besitzen aus der beobachteten Wärmemenge diejenige abzusondern, die sich auf den rein chemischen Vorgang bezieht. Dieses kann aber auch schwerlich jemals gelingen, da schon beim Erwärmen allein sehr viele Körper Veränderungen erleiden; dasselbe geschieht auch bei Kontaktwirkungen. Ein erwärmter Körper besitzt eigentlich nicht mehr die ursprüngliche Energie seiner Atome, weil durch das Erwärmen nicht nur die den Molekeln eigene Bewegung, sondern auch die Bewegung der die letzteren bildenden Atome verändert wird; es wird also die chemische Veränderung gleichsam eingeleitet. Hieraus folgt, dass die Thermochemie oder die Lehre von den die chemischen Reaktionen begleitenden Wärmeerscheinungen keineswegs mit der chemischen Mechanik zu identifiziren ist. Die thermochemischen Daten werden wol in die chemische Mechanik eingehen, aber das Wesen derselben kann nicht aus ihnen allein bestehen.

Wasser überhaupt nicht zersetzen und nicht an die Stelle des Wasserstoffs desselben treten können.

Um zu zeigen, dass man Wasserstoff durch Zersetzen von Wasserdampf mittelst metallischen Eisens (oder Zinks) bei erhöhter Temperatur erhalten kann, stellt man folgenden Versuch an: durch ein mit Eisen (z. B. Drehspänen, eisernen Nägeln) gefülltes Porzellanrohr, das stark erhitzt wird, leitet man Wasserdampf, welcher bei Berührung mit dem Eisen diesem seinen Sauerstoff abgibt, während der Wasserstoff frei wird und aus dem andern Ende des Rohres, zugleich mit unzersetztem Wasserdampf, entweicht. Der soeben beschriebene, historisch [10]) wichtige Versuch ist für die Praxis indessen nicht bequem, da zu demselben eine relativ hohe Temperatur erforderlich ist. Ausserdem ist diese Reaktion eine umkehrbare (glühendes Eisen zersetzt darüber strömenden Wasserdampf unter Bildung von Hammerschlag und Wasserstoff, während Eisenhammerschlag beim Glühen im Wasserstoffstrome Eisen und Wasserdämpfe bildet) und wird nicht durch den relativ geringen Verwandtschafts-Unterschied des Sauerstoffs zum Eisen (oder Zink) und zum Wasserstoff bedingt, sondern nur dadurch, dass der entstehende Wasserstoff in Folge seiner Elastizität aus dem Bereiche der reagirenden Körper sofort entweicht [11]). Werden aber die Reaktions-

10) Durch Einwirken von Wasserdämpfen auf glühendes Eisen ist, wie wir sahen, die Zusammensetzung des Wassers bestimmt worden. Auf demselben Wege wurde der Wasserstoff auch zum Füllen von Aërostaten dargestellt. Diese Reaktion, bei der Hammerschlag von der Zusammensetzung Fe^3O^4 entsteht, lässt sich durch die Gleichung: $3Fe + 4H^2O = Fe^3O^4 + 8H$ ausdrücken. Sehr wichtig ist es zu bemerken, das dieselbe auch umkehrbar ist, da beim Glühen von Hammerschlag im Wasserstoffstrome Wasser und Eisen entstehen. Nimmt man also Eisen und Wasserstoff und nur soviel Sauerstoff, dass seine Menge zur Vereinigung mit beiden Körpern nicht ausreicht, so muss sich, nach dem Prinzip des chemischen Gleichgewichts, ein Theil des Sauerstoffs mit dem Eisen und ein anderer mit dem Wasserstoff verbinden, beide Körper müssen aber auch theilweise im freien Zustande zurückbleiben. Die Umkehrbarkeit hängt auch hier wieder von dem geringen Wärmeeffekt ab und beide Reaktionen (die direkte und die umkehrbare) gehen nur beim Erhitzen vor sich. Wenn aber in der oben beschriebenen Reaktion der sich ausscheidende Wasserstoff entfernt wird, wenn also keine Steigerung seines Partialdruckes stattfindet, so kann alles Eisen durch den Wasserdampf oxydirt werden, was aber nicht der Fall ist, wenn das Eisen und Wasser in einem geschlossenen Raume bis zu ihrer Reaktionstemperatur erwärmt werden. Wir sehen hier den Einfluss der Massenwirkung, zu der wir bei der weiteren Darlegung noch öfters zurückkommen werden.

11) Wenn daher Eisen und Wasser in einem geschlossenen Raume bis zu ihrer Reaktionstemperatur erhitzt werden, so beginnt wol die Zersetzung des Wassers nach der Gleichung: $3Fe + 4H^2O = Fe^3O^4 + 8H$, hört aber bald auf und geht nicht zu Ende, weil die Bedingungen zu der entgegengesetzten Reaktion eintreten. Es stellt sich eben nach der Zersetzung einer bestimmten Menge von Wasser ein Gleichgewichts-Zustand her. Nach der Anmerkung 9 muss Aehnliches auch dann eintreten, wenn man anstatt Eisen Natrium nimmt; nur wird im letzterem Falle mehr Wasser zersetzt werden und das Gleichgewicht sich dann erst herstellen, wenn



Bedingungen derart verändert, dass die entstehenden Sauerstoffverbindungen z. B. (Eisen- oder Zinkoxyd) in Lösung übergehen können, so kann die Reaktion zu einer nicht umkehrbaren werden, da in dieselbe ein neuer Faktor, die Verwandtschaft des Lösungsmittels zum entstehenden Oxyde, eingeführt wird [12]). Da die in Wasser unlöslichen Oxyde des Eisens und Zinks die Fähigkeit besitzen, sich mit Säureoxyden (wie später erklärt werden wird) zu verbinden und mit Säuren oder saure Eigenschaften besitzenden Hydraten salzartige und löslische Körper zu bilden, so scheiden sie beim Einwirken solcher Hydrate oder deren wässriger Lösungen [13]) viel leichter

---

ein Theil des Hydrates NaHO und des wasserfreien Oxyds Na^2O entstanden sein werden; alles Wasser wird also nur als Hydrat zurückbleiben. Mit Blei oder Kupfer tritt weder bei gewöhnlicher, noch erhöhter Temperatur Zersetzung ein, weil die Verwandtschaft dieser beiden Metalle zum Sauerstoff viel geringer ist, als die des Wasserstoffs.

12) Wenn zwischen auf einander reagirenden Körpern sowol umkehrbare, als auch nicht umkehrbare Reaktionen vor sich gehen können, so treten, wenigstens nach dem bis jetzt Bekannten zu urtheilen, meistens die nicht umkehrbaren Reaktionen ein, was zu der Annahme zwingt, dass bei letzteren eine relativ grössere Verwandtschaft in Wirkung kommt. Die in einer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehende Reaktion: $Zn + H^2SO^4 = H^2 + ZnSO^4$, ist bei derselben Temperatur wol kaum umkehrbar, wird es aber, wenn die Temperatur eine bestimmte Höhe erreicht, weil dann das schwefelsaure Zink und die Schwefelsäure sich zersetzen und die Reaktion zwischen dem Wasser und Zink vor sich gehen muss. Die aus der oben aufgestellten Annahme gemachten Folgerungen können theilweise durch Versuche kontrolirt werden. Ist nämlich die Einwirkung des Zinks oder Eisens auf eine Schwefelsäurelösung eine nicht umkehrbare Reaktion, so muss bei derselben der Wasserstoff in einem so stark komprimirten Zustande erhalten werden können, dass er auf eine Lösung der schwefelsauren Salze dieser Metalle nicht einwirken wird. Dieses bestätigten in der That Versuche, bei denen der Wasserstoff einem grösstmöglichen Drucke ausgesetzt wurde. Dagegen müssen solche Metalle, die mit Säuren keinen Wasserstoff entwickeln, unter erhöhtem Drucke wieder den Wasserstoff verdrängen können. Wie nun Brunner gezeigt hat, werden aus den Verbindungen des Platins und Palladiums mit Chlor in wässriger Lösung beide Metalle durch Wasserstoff wirklich verdrängt; nicht verdrängt wird aber Gold, während, nach Beketow, Silber und Quecksilber aus den Lösungen einiger ihrer Verbindungen durch stark komprimirten Wasserstoff verdrängt werden. Für eine schwache Lösung von schwefelsaurem Silber genügt schon ein Druck von 6 Atmosphären, während bei einer konzentrirteren Lösung ein viel grösserer Druck zur Verdrängung des Silbers erforderlich ist.

13) Aus demselben Grunde verdrängen viele Metalle den Wasserstoff beim Einwirken auf Lösungen von Alkalien. Besonders deutlich offenbart sich in dieser Beziehung die Einwirkung des Aluminimus, weil dessen Oxyd mit den Alkalien eine lösliche Verbindung bildet. Ebenso scheidet Zinn beim Einwirken auf Salzsäure Wasserstoff aus und Silicium beim Einwirken auf Flusssäure (Fluorwasserstoff). In solchen Fällen spielt augenscheinlich die Summe der Verwandtschaften eine Rolle; ziehen wir, um uns dieses zu veranschaulichen, die Reaktion zwischen Zn und H^2SO^4 in Betracht, so sehen wir, dass der Verwandtschaft des Zinks zum Sauerstoff (wobei ZnO entsteht), die des Zinkoxyds zu SO^3 (die $ZnSO^4$ bilden) und die des entstehenden $ZnSO^4$ zu Wasser zugezählt werden müssen. Bei der Reaktion zwischen Zink und Sauerstoff kommt nur die Verwandtschaft dieses Metalles zu Sauerstoff in Be-

und schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff aus, d h. Eisen und Zink wirken auf Säurelösungen ebenso wie Natrium auf Wasser[14]). Zu Versuchen benutzt man gewöhnlich Schwefelsäure oder Vitriolöl H^2SO^4. Aus denselben wird der Wasserstoff durch viele Metalle bedeutend leichter verdrängt, als direkt aus dem Wasser: hierbei entwickelt sich eine grosse Wärmemenge[15]) und

---

tracht, abgesehen von den zwischen den Molekeln wirkenden physikalisch-mechanischen Kräften (z. B. der Kohäsion der einzelnen Oxyd-Molekeln unter einander), und den chemischen Kräften, die zwischen den die Molekeln bildenden Atomen in Wirksamkeit sind (die z. B. die Verbindung von je zwei Wasserstoffatomen zu den Molekeln H^2 bedingen). Eine Hypothese zur Erklärung der chemischen Verwandtschaft oder des Strebens verschiedenartiger Atome, zusammengesetzte Molekeln, d. h. einheitliche Systeme mit koordinirter Bewegung zu bilden, sollte, meiner Ansicht nach, auch die Kräfte berücksichtigen, welche die Bildung von Molekeln aus gleichartigen Atomen (z. B. H^2) und ihre Verbindung zu flüssigen und festen Körpern bedingen, in denen das Vorhandensein einer Anziehung zwischen den gleichartigen Molekeln vorausgesetzt werden muss. Auch die das Lösen bedingenden Kräfte müssen in Betracht gezogen werden. Alle diese Kräfte, die bei chemischen Reaktionen zur Wirkung kommen, gehören zu ein- und derselben Kategorie; daher bietet auch die Erforschung der molekularen Mechanik und der einen Theil derselben bildenden chemischen Mechanik so grosse Schwierigkeiten.

14) Die soeben auseinandergesetzte Vorstellung von der Ursache der leichten Einwirkung des Eisens oder Zinkes auf Schwefelsäure ist natürlich nur eine, die Beobachtung erklärende, Hypothese. Auf den ersten Blick zeigt dieselbe Aehnlichkeit mit der früher herrschenden Hypothese von der **Wahlverwandtschaft**, nach welcher vorausgesetzt wurde, dass die Reaktion nur desswegen vor sich gehe, weil das Zinkoxyd, welches entstehen kann, thatsächlich in Folge der Verwandtschaft dieses Oxydes zur Schwefelsäure entstehe. Diese Hypothese setzt die unerklärliche Wirkung einer Kraft auf einen Körper voraus, der noch nicht entstanden ist, sondern nur entstehen kann. Nach der von uns entwickelten Vorstellung dagegen wird angenommen, dass das Zink selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Wasser einwirke, dass aber diese Einwirkung sich nur auf einen geringen Theil, auf die unmittelbaren Berührungsstellen des Metalls mit dem Wasser erstrecke. (In der That wird durch sehr fein zertheiltes Zink, den sogen. Zinkstaub, Wasser unter Einwickelung von Wasserstoff und Bildung von Zinkoxyd (hydrat) zersetzt). Das aus dem Zinke entstehende Oxyd wirkt dann auf die Schwefelsäure und das sich bildende Salz wird vom Wasser gelöst. Die Einwirkung geht weiter, weil eines der entstehenden Produkte — das Zinkoxyd — sich von dem noch nicht in Reaktion getretenen Metalle entfernt. Man kann selbstverständlich auch annehmen, dass die Reaktion nicht direkt zwischen dem Metalle und dem Wasser verläuft, sondern zwischen dem Metalle und der Säure; diese einfachste Vorstellung, würde aber den in Wirklichkeit komplizirten Mechanismus der Reaktion verdecken.

15) Nach Thomsen werden bei der Reaktion zwischen Zink und schwacher (mit viel Wasser verdünnter) Schwefelsäure auf 65 Gewichtstheile Zink gegen 38 Tausend Calorien entwickelt (indem $ZnSO^4$ entsteht), während 56 Gew. Thl. Eisen (gleich 65 Gew. Thl. Zink) bei ihrer Vereinigung mit 16 Gew. Thl. Sauerstoff nur 25 Tausend Calorien entwickeln (unter Bildung von $FeSO^4$).

Die Einwirkung der Metalle auf Säuren beobachtete schon im 17-ten Jahrhundert Paracelsus, aber erst im 18-ten Jahrhundert bestimmte Lemery, dass das hierbei entstehende Gas sich von der Luft durch seine Brennbarkeit unterscheide. Selbst Boyle verwechselte dieses Gas mit der Luft. Die wichtigsten Eigenschaften des

man erhält ein Salz der Schwefelsäure, d. h. einen Körper, in welchem der Wasserstoff der Säure durch Metall ersetzt ist. So entstehen beim Einwirken von Zink auf Schwefelsäure Wasserstoff und schwefelsaures Zink $ZnSO^4$ (Zink- oder weisser Vitriol), ein fester in Wasser löslicher Körper. Soll die Einwirkung des Metalls auf die Säure gleichmässig verlaufen, so muss letztere mit Wasser verdünnt werden, damit das entstehende Salz in Lösung bleibe und nicht durch sein Ausscheiden in festem Zustande das noch ungelöste Metall bedecke und auf diese Weise das weitere Einwirken der Säure verhindere. Gewöhnlich nimmt man zum Lösen des Zinks auf ein Volum Vitriolöl drei bis fünf Volume Wasser. Da das Metall um so schneller gelöst wird, je grösser die der Einwirkung der Säure ausgesetzte Fläche ist, so wird das Zink möglichst zerkleinert; man benutzt Streifen von Zinkblech oder gekörntes, (granulirtes, d. h. geschmolzenes und von einer gewissen Höhe in Wasser gegossenes) Zink. Eisen wird in Form von Nägeln, Draht, Spänen und verschiedenen Eisenabfällen verwendet.

Zur Darstellung von Wasserstoff benutzt man gewöhnlich eine zweihalsige Woulf'sche Flasche, in die man gekörntes Zink bringt.

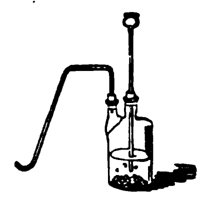


Fig. 36. Zweihalsige Woulf'sche Flasche, gefüllt mit Zink und Schwefelsäure zur Darstellung von Wasserstoff.

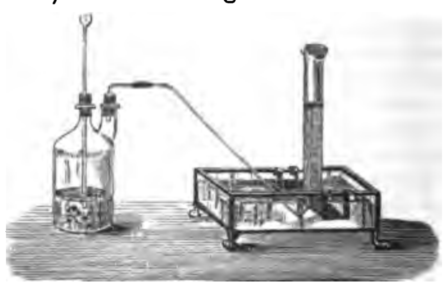


Fig 37. Apparat zum Darstellen und Aufsammeln von Wasserstoff $^1/_{30}$.

Durch den einen Hals geht ein bis an den Boden der Flasche reichender Trichter zum Eingiessen der Säure. Das untere Ende des Trichterrohrs muss in die Säure tauchen, damit der Wasserstoff nicht durch dasselbe, sondern durch das in den andern Hals mittelst eines Korkes gehende Glasrohr entweiche. Letzteres ist so gebogen, dass es bequem unter den, in einer Wanne aufgestellten und mit Wasser gefüllten Cylinder gebracht werden kann (Fig. 36—37)[16]. Beim Eingiessen der Schwefelsäure in die Woulf'sche

von Paracelsus entdeckten Gases beschrieb Cavendish. Man nannte dasselbe brennbare Luft und erst als man erkannt hatte, dass es beim Verbrennen Wasser bilde, führte man die Bezeichnung Wasserstoff — Hydrogenium von den griechischen Worten — Wasser und erzeuge — ein.

16) Da zu Laboratoriums-Versuchen mit Gasen einige vorläufige Kenntnisse erforderlich sind, so geben wir hier eine **praktische Anleitung zur Darstellung und zum Aufsammeln von Gasen.** Soll z. B. nach Belieben Wasserstoff (oder ein anderes Gas, das ohne Erwärmen entsteht) entwickelt werden, so benutzt man dazu am be-

Flasche beginnt sofort die Wasserstoff-Entwickelung, was an den aufsteigenden Gasbläschen zu sehen ist. Das zuerst entweichende Gas wird nicht gesammelt, weil es noch mit der im Apparat

---

quemsten den in Fig. 38 abgebildeten Apparat, der aus zwei Gefässen *A* und *B* besteht, die unten die Oeffnungen *E* und *F* haben, in welche mittelst Korke Glasröhren eingestellt werden, die man dann durch einen Kautschukschlauch mit einander verbindet. In das eine Gefäss kommt Zink, in das andere Schwefelsäure. Den Hals des ersteren schliesst man mit einem Korke, durch den ein mit einem Hahn versehenes Glasrohr geht. Sind die beiden Gefässe mit einander in Verbindung, so kommt die Säure mit dem Zink zusammen und durch dieses Rohr entweicht bei geöffnetem Hahne Wasserstoff. Wird der Hahn geschlossen, so verdrängt der Wasserstoff die Säure aus dem Gefässe mit Zink und die Einwirkung hört auf. Dasselbe erreicht man, wenn man, nachdem in das Zink enthaltende Gefäss ein Theil der Säure geflossen ist, das Gefäss, welches letztere enthält, niedriger stellt. Die Form ist die einfachste eines kontinuirlich wirkenden Apparates zur Gasentwickelung; derselbe kann auch zum Sammeln von Gasen (als Aspirator oder Gasometer) benutzt werden.

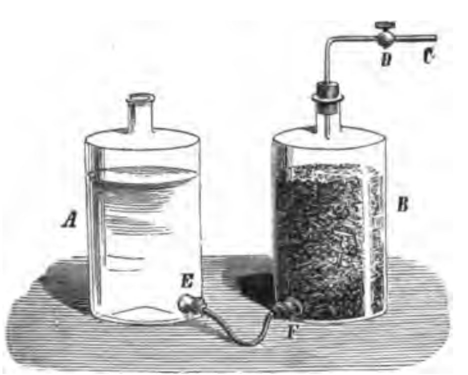


Fig. 38. Bequemer Apparat zur Darstellung verschiedener Gase, ohne Erwärmen; derselbe kann auch als Aspirator und als Gasometer benutzt werden.

In den Laboratorien bedient man sich aber zum Aufsammeln und Aufbewahren von Gasen meistens anderer Apparate, von denen hier die gewöhnlichsten angeführt seien. Als *Aspirator* benutzt man ein Gefäss, das am Boden mit einem Ausflusshahne versehen ist und in dessen Hals ein dicht schliessender Kork mit einem Glasrohr gesetzt ist. Wird der Aspirator mit Wasser gefüllt und der Hahn geöffnet, so dringt durch dieses Glasrohr das abzusaugende Gas in dem Maasse ein, wie das Wasser abfliesst.

Als Aspirator lässt sich auch der folgende einfache und lange in Thätigkeit bleibende Apparat (Fig. 39) empfehlen: *ab* ist ein oben breites, unten enges Rohr, etwa vom Durchmesser einer Federpose. In den Hals *a* kommt ein Kork mit einem rechtwinklig gebogenen Rohre *fg* und ein Trichter *c*, dessen Ansflussöffnung enger, als die bei *b* sein muss, damit durch den Trichter aus dem Wasserleitungshahne *d* weniger Wasser eindringe, als aus *b* ausfliessen kann. Hierdurch bilden sich im Rohre *hb* kleine Wassercylinder, welche das zwischen ihnen befindliche Gas (oder Luft) mitreissen und das Eindringen (Einsaugen) neuer Gasmengen durch *g* veranlassen. Der Durchmesser von *hb* darf aber nicht zu gross sein, sonst bilden sich keine Wassercylinder und das Wasser fliesst an den Wänden herunter, ohne Gas mitzureissen. Soll das durch diesen Aspirator gehende Gas aufgesammelt werden, so bieg man das Röhrenende *b* um, taucht es in ein Gefäss mit Wasser und stülpt einen Glascylinder darüber. Wird an Stelle des Wassers Quecksilber in den Aspirator gegossen, so lässt sich derselbe, wenn das Rohr *hb* länger als 670 Millimeter ist, als Luftpumpe benutzen. Es ist dies die Quecksilberluftpumpe von Sprengel. Auch bei Anwendung von Wasser kann dieser Apparat zum Auspumpen von Luft benutzt werden, und zwar dann, wenn das Rohr *hb* über 30 Fuss lang ist. Der Trichter *c* muss, während der Apparat in Thätigkeit ist, immer mit Flüssigkeit gefüllt sein, damit keine Luft eindringe.

befindlichen Luft gemengt ist. Diese Vorsichtsmaassregel darf niemals ausser Acht gelassen werden, weil beim Prüfen des mit Luft

---

Zum Aufsammeln und Aufbewahren von Gasen bedient man sich meist der **Gasometer**, die aus Glas, Kupfer oder Blech angefertigt werden. Fig. 40 zeigt ein gewöhnliches Gasometer; das untere hermetisch verschliessbare Gefäss *B* desselben ist mit dem oberen offenen Gefässe *A* durch zwei mit Hähnen versehene Röhren *a* und *b* verbunden. Das Rohr *a* geht dicht bis an den Boden des Gefässes

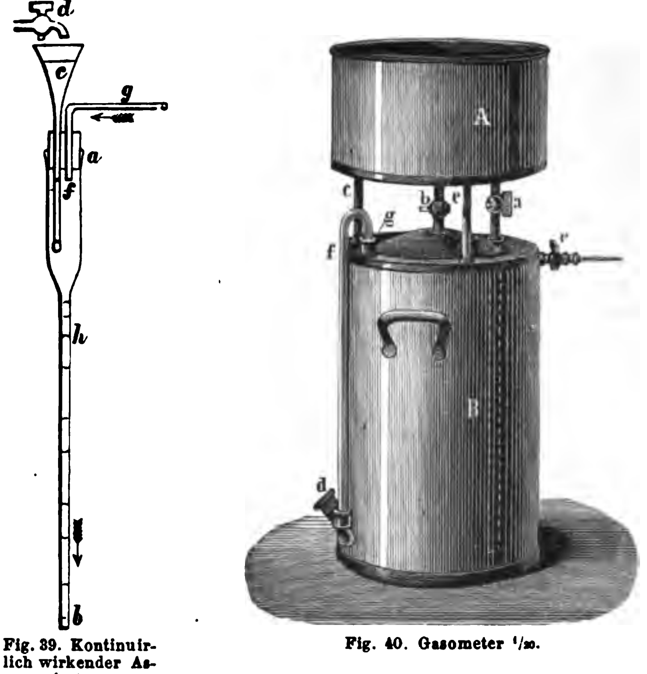


Fig. 39. Kontinuirlich wirkender Aspirator.

Fig. 40. Gasometer 1/20.

B, während *b* im Deckel desselben sich öffnet. Wird A mit Wasser gefüllt, so fliesst bei geöffneten Hähnen das Wasser durch *a* in den untern Theil des Gasometers und verdrängt daraus allmählich die Luft, die durch *b* entweicht. Das an der Seite befindliche Rohr *f* ist ein Wasserstandsrohr. Soll das Gasometer mit einem Gase gefüllt werden, so wird zuerst das Gefäss B vollständig mit Wasser gefüllt, dann werden die drei Hähne *a*, *b* und *c* geschlossen, die Oeffnung *d* geöffnet und durch dieselbe in den Gasometer das Rohr eingeführt, aus welchem das aufzusammelnde Gas kommt. In dem Maase, wie das Gas eindringt, fliesst aus *d* das Wasser ab. Auf diese Weise lässt sich aber das Gasometer nur mit einem Gase füllen, das sich unter einem grösserem, als dem Atmosphärendrucke befindet. Ist das Gegentheil der Fall, so muss das Gas eingesogen werden, und zwar durch das Rohr mit dem Hahne *e*, der zugleich mit *d* geöffnet wird, aus welchem mit dem eindringenden Gase das Wasser abfliessen wird. Soll das im Gasometer aufgesammelte Gas in ein anderes Gefäss geleitet werden, so verbindet man das Rohr des Hahnes *e* mit einem Kautschukschlauche, füllt A mit Wasser und öffnet den Hahn *a*; indem nun durch letzteren das Wasser in den Gasometer eindringt, kann durch den aufgesetzten Schlauch das darin enthaltene Gas in ein beliebiges Gefäss übergeleitet werden.

gemischten Wasserstoffs auf seine Brennbarkeit Explosion eintreten kann (Knallgas)[17].

Der im Wasser enthaltene und daher daraus zu gewinnende Wasserstoff ist auch in vielen andern Substanzen[18]) enthalten, aus denen er gleichfalls gewonnen werden kann. Als Beispiele führen wir die folgenden an: 1) das ameisensaure Natrium, $CHNaO^2$, bildet, wenn es, mit Aetznatron NaHO gemengt, geglüht wird, kohlensaures Natrium Na^2CO^3 und Wasserstoff H^2 [19]); 2) viele organische Substanzen, die Kohlenwasserstoffverbindungen enthalten, geben beim Glühen, neben andren Gasen, auch Wasserstoff, der daher auch im gewöhnlichen Leuchtgas enthalten ist; 3) die Entstehung von Wasserstoff beim Einwirken von Wasserdämpfen auf glühende Kohlen[20]). Da alle diese Reaktionen ziemlich komplizirt sind, so sollen sie erst bei der weiteren Darlegung genauer erklärt werden.

---

17) Soll Wasserstoff in grösserer Menge zum Füllen von Aërostaten dargestellt werden, so benutzt man dazu hölzerne, innen mit Blei ausgekleidete Fässer oder Kupfergefässe, die man mit Eisenabfällen und verdünnter Schwefelsäure füllt, und leitet den entstehenden Wasserstoff durch Bleiröhren in besondere mit Wasser (zum Abkühlen) und mit Kalk (zur Absorption von sauren Dämpfen) gefüllte Behälter. Um Verluste an Gas zu vermeiden, werden alle Verbindungsstellen mit Kitt oder Harz bedeckt. Giffard hatte im Jahre 1878 zur kontinuirlichen Darstellung von Wasserstoff für seine grossen Aërostaten (von 25000 Kubikmetern Inhalt) einen komplizirten Apparat konstruirt, in welchem in dem Maasse, wie neue Schwefelsäure einfloss, die entstehende Eisenvitriollösung abfloss. Wird Leuchtgas zur Füllung benutzt, so sucht man dasselbe möglichst leicht, d. h. mit einem grossen Gehalt an Wasserstoff zu erhalten und benutzt daher das zuletz aus den Gasretorten kommende Gas, das noch durch besondere, zum Glühen erhitzte Gefässe geleitet wird, wodurch die Kohlenwasserstoffe des Leuchtgases theilweise zersetzt werden, und zwar in sich absetzende Kohle und Wasserstoff. Noch leichter und reicher an Wasserstoff wird das Leuchtgas, wenn es über ein glühendes Gemisch von Kohlen und Kalk geleitet wird.

18) Von den einfachen Körpern verbinden sich mit dem Wasserstoff nur wenige Metalle (Natrium z. B.), wobei sehr leicht zersetzbare Verbindungen entstehen, und von den Metalloïden am leichtesten die Halogene (Fluor, Chlor, Brom und Jod). Von den Wasserstoffverbindungen der letzteren, den Haloïdwasserstoffsäuren, deren jedes Halogen nur je eine gibt, sind der Chlorwasserstoff und namentlich der Fluorwasserstoff sehr beständig, während der Brom- und besonders der Jodwasserstoff sich leicht zersetzen. Von den anderen Metalloïden bilden z. B. Schwefel, Kohlenstoff und Phosphor Wasserstoffverbindungen von verschiedener Zusammensetzung und Eigenschaft; dieselben sind aber alle unbeständiger, als das Wasser. Die Zahl der Kohlenwasserstoffe ist ungeheuer gross, doch sind darunter nur sehr wenige, die beim Erhitzen zur Rothgluth sich nicht in Kohle und Wasserstoff zersetzen.

19) Die Reaktion: $CNaHO^2 + NaHO = CNa^2O^3 + H^2O$ kann in Glasgefässen, ebenso wie die Zersetzung des kohlensauren Kupfers oder des rothen Quecksilberoxyds (s. Einl.), ausgeführt werden. Da diese Reaktion nicht umkehrbar ist und in Abwesenheit von Wasser vor sich geht, so ist sie von Pictet (s. später) zur Darstellung von Wasserstoff unter starkem Drucke benutzt worden.

20) Die Reaktion zwischen Kohle und überhitztem Wasserdampf verläuft in zwei Richtungen: entweder entsteht Kohlenoxyd nach der Gleichung: $H^2O + C = H^2 + CO$ oder Kohlensäuregas CO^2 nach der Gleichung: $2H^2O + C = 2H^2 + CO^2$.

Eigenschaften des Wasserstoffs. Der Wasserstoff gehört zu den Gasen, die sich auf den ersten Blick von der Luft nicht unterscheiden. Es ist daher nicht zu verwundern, dass Paracelsus, als er beim Einwirken von Metallen auf Schwefelsäure eine luftförmige Substanz erhielt, dieselbe nicht von der Luft unterschied. Der Wasserstoff ist in der That, ebenso wie die Luft, ein farb- und geruchloses Gas[21]); untersucht man aber den Wasserstoff genauer, so findet man, dass derselbe sich von der Luft scharf unterscheidet. Das beste unterscheidende Merkmal ist seine Brennbarkeit, an der man auch gewöhnlich den bei einer Reaktion entstehenden Wasserstoff erkennt; jedoch darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass es auch viele andere brennbare Gase gibt. Bevor wir aber die Brennbarkeit und die anderen chemischen Eigenschaften des Wasserstoffs betrachten, sollen zuerst seine physikalischen Eigenschaften beschrieben werden, wie dieses auch beim Wasser geschehen ist.

Es lässt sich leicht zeigen, dass der Wasserstoff ein sehr leichtes Gas ist[22]). Wird derselbe auf den Boden eines mit

---

Das Gemisch von Kohlenoxyd mit Wasserstoff nennt man **Wassergas** (s. unter Kohlenoxyd).

21) Der durch Einwirken von Zink oder Eisen auf Schwefelsäure entstehende Wasserstoff riecht gewöhnlich nach Schwefelwasserstoff (faulen Eiern), ein Gas das dem Wasserstoff beigemengt ist. Reiner ist der Wasserstoff, der durch die Einwirkung des galvanischen Stromes oder des Natriums auf Wasser erhalten wird. Die Beimengungen kommen aus den im Zinke oder Eisen und in der Schwefelsäure enthaltenen fremden Stoffen, die zu gleichzeitig mit der Hauptreaktion verlaufenden Nebenreaktionen Veranlassung geben. So erklärt sich die Beimengung von Schwefelwasserstoff durch einen Gehalt des Zinkes oder Eisens an Schwefeleisen, das gleichfalls durch die Schwefelsäure zersetzt wird ($FeS + H^2SO^4 = H^2S + FeSO^4$). Uebrigens können die im Wasserstoff enthaltenen Beimengungen leicht entfernt werden; diejenigen, die saure Eigenschaften besitzen, durch Durchleiten des Wasserstoffs durch Natronlauge; andere Beimengungen lassen sich durch eine Sublimatlösung und wieder andere durch eine Lösung des sogen. mineralischen Chamäleons (übermangansaures Kalium) beseitigen. Um Wasserstoff zu trocknen, leitet man ihn über Substanzen, die Wasser absorbiren, z. B. Vitriolöl oder Chlorcalcium. Die zum Reinigen von Wasserstoff dienenden Flüssigkeiten giesst man in Woulf'sche Flaschen oder befeuchtet mit denselben Bimsteinstücke, um eine grössere Berührungsfläche zu erhalten, damit dann die Absorption der Beimengungen besser und schneller vor sich gehe. Braucht man vollständig *reinen Wasserstoff*, so benutzt man dazu das Gas, das sich beim Einwirken des galvanischen Stromes auf gekochtes (keine Luft in Lösung enthaltendes und mit reiner Schwefelsäure versetztes Wasser an der negativen Elektrode ansammelt. Bei Benutzung eines Knallgas gebenden Apparates isolirt man den Wassertoff durch Eintauchen der positiven Elektrode in Quecksilber, das Zink in Lösung enthält. Beim Durchleiten des Stromes verbindet sich dann das Zink mit dem entstehenden Sauerstoffe zu Zinkoxyd und bildet mit der Schwefelsäure schwefelsaures Zink, welches im Wasser gelost bleibt, so dass sich im Apparate nur reiner Wasserstoff ansammelt.

22) Wird an dem einem Ende des Wagebalkens einer genügend empfindlichen Wage ein mit seinem Boden nach oben gekehrtes Glas befestigt, die Wage durch eine Tara ins Gleichgewicht gebracht und darauf Wasserstoff in das Glas geleitet, so hebt sich das Glas, da es infolge der Verdrängung der darin befindlichen Luft

Luft gefüllten Glascylinders geleitet, so verbleibt er nicht in dem letzteren, sondern entweicht, seiner Leichtigkeit wegen, in die Luft. Wenn dagegen ein mit seiner Oeffnung nach unten gerichteter Cylinder mit Wasserstoff gefüllt wird, so lässt sich das Gas darin aufsammeln und vermischt sich mit der Luft nur langsam. Bringt man ein brennendes Licht in die Nähe der Cylinderöffnung, so entzündet sich der Wasserstoff, während beim Einführen des Lichtes in den Cylinder dasselbe erlischt (siehe Fig. 42). Der Wasserstoff ist also ein brennbares Gas, das aber selbst die Verbrennung nicht unterhält. Seiner Leichtigkeit wegen wird der Wasserstoff zum Füllen von Luftballons benutzt. Das gewöhnliche Leuchtgas, das dieselbe Verwendung findet, ist nur zwei mal leichter, als Luft, während der Wasserstoff $14^1/_2$ mal leichter ist. Mit Hülfe von Seifenblasen lässt sich die Leichtigkeit des Wasserstoffs und seine Bedeutung für die Füllung von Luftballons bequem demonstriren. Diesen Versuch zeigte in Paris Charles, der fast gleichzeitig mit den Gebrüdern Mongolfier einen mit Wasserstoff gefüllten Aërostaten konstruirte.

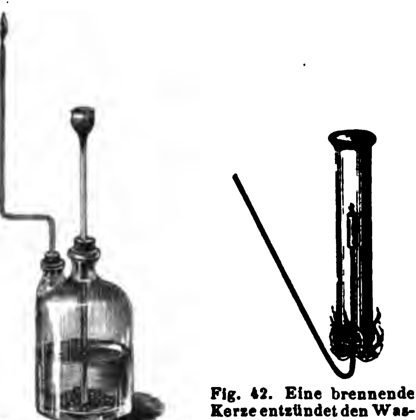


Fig. 41. Die einfachste Form eines Apparates, um die Brennbarkeit des Wasserstoffs zu zeigen.

Fig. 42. Eine brennende Kerze entzündet den Wasserstoff, erlischt aber beim Einführen in einen mit diesem Gase gefüllten Cylinder.

Ein Liter Wasserstoff[23]) hat bei 0° und 760 mm Druck ein

durch Wasserstoff leichter wird. Da bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ein Liter Luft 1,2 Gramm wiegt, so wird beim Verdrängen derselben durch Wasserstoff jeder Liter etwa um einen Gramm leichter. Feuchter Wasserstoff hat ein grösseres Gewicht, als trockner, weil Wasserdämpfe 9 mal schwerer als Wasserstoff sind. Da man zum Füllen von Aërostaten niemals vollkommen trocknen und luftfreien Wasserstoff erhalten kann, so rechnet man die Tragkraft eines jeden Kubikmeters (1000 Liter) zu einem Kilogramme (1000 Gramm).

23) Die Dichte des Wasserstoffs im Verhältniss zu Luft ist durch genaue Versuche festgestellt worden. Die erste von Lavoisier ausgeführte Bestimmung ergab eine nicht ganz genaue Zahl, nämlich 0,0769, die Dichte der Luft als Einheit angenommen; danach wäre der Wasserstoff 13 mal leichter als Luft. Genauere Bestimmungen führte Thomson aus, der die Zahl 0,0693 fand. Berzelius und Dulong bestimmten die Dichte zu 0,0688; Dumas und Boussingault zu 0,06945. Die zweifellos genaueste Bestimmung führte Regnault aus. Derselbe brachte auf die Schalen einer Wage zwei umfangreiche Glasballons, die ein und dasselbe Volum Luft fassten (wodurch die Korrektur der Wägung in der Luft vermieden wurde). Der eine Ballon war zugeschmolzen, während der andere zuerst leer und darauf mit Wasserstoff gefüllt gewogen wurde. Aus dem Gewichte des den Ballon füllenden Wasserstoffs und dem bekannten Volum des letzteren ergab sich das Gewicht eines Liters Wasserstoff und, da das Gewicht eines Liters Luft bei derselben Temperatur und demselben Drucke gleichfalls bekannt war, auch die Dichte des

Gewicht von 0,089578 Gramm, er ist also 14,43 mal leichter als Luft. Der Wasserstoff ist das leichteste aller Gase, eine Eigenschaft, die viele seiner Eigenthümlichkeiten erklärt, z. B. seine grosse Diffusions-Geschwindigkeit durch feine Oeffnungen[24]). Alle anderen Gase zeigen bei einem nicht viel grösseren, als dem

---

Wasserstoffs. Regnault fand aus diesen Versuchen im Mittel die Dichte des Wasserstoffs im Verhältniss zu Luft = 0,06926 (korrigirt = 0,06949).

Da wir im weiteren alle Gasdichten nicht auf Luft, sondern auf Wasserstoff beziehen werden, so gebe ich, der Deutlichkeit wegen, das Gewicht eines Liters trocknen Wasserstoffs in Grammen bei der Temperatur t und dem Drucke H (gemessen in Millimetern Quecksilber bei 0° unter dem 45-sten Breitengrade). Das Gewicht eines Liters Wasserstoffs ist

$$= 0{,}08958 \cdot \frac{H}{760} \cdot \frac{1}{1 + 0{,}00367\, t} \text{ Gramme.}$$

Fur die Luftschifffahrt ist es von Wichtigkeit das Gewicht der Luft in verschiedenen Höhen zu kennen; ich gebe daher die nach den Daten von Glescher über die Temperatur und Feuchtigkeit der Luftschichten bei heiterem Wetter zusammengestellte Tabelle. Alle Zahlen sind nach dem metrischen Systeme angegeben. 1000 Millimeter = 39,37 Zoll., 1000 Kilogramm = 61,04 Pud. 1000 Kubikmeter = 35316,5. Kubikfuss. Die Ausgangstemperatur ist 15° C.; die Feuchtigkeit 60 pCt; der Druck 760 mm. Die Angaben des Druckes sind nach einem Aneröide gemacht, das am Meeresniveau unter dem 45-sten Breitengrade verifizirt worden war.

Druck.	Temperat.	Feuchtigk.	Höhe.	Gew. der Luft. 1000 Kubikmeter.
760 mm.	15° C.	60 pCt.	0 Met.	1222 Kil.
700	11°,0	64	690	1141
650	7°,6	64	1300	1073
600	4°,3	63	1960	1003
550	+ 1°,0	62	2660	931
500	− 2°,4	58	3420	857
450	− 5°,8	52	4250	781
400	− 9°,1	44	5170	703
350	− 12°,5	36	6190	624
300	− 15°,9	27	7360	542
250	− 19°,2	18	8720	457

Obgleich die Zahlen dieser Tabelle möglichst sorgfältig aus mittleren Daten berechnet wurden, so sind sie nur für allgemeine Schlussfolgerungen von Bedeutung, denn in jedem einzelnen Falle können sich sowol auf der Erdoberfläche, als auch in der Atmosphäre abweichende Bedingungen zeigen. Bei der Berechnung der Tragkraft eines Aërostaten muss augenscheinlich die Dichte des denselben füllenden Gases im Verhältniss zur Luft bekannt sein. Für gewöhnliches Leuchtgas beträgt diese Dichte 0,6 bis 0,35; für Wasserstoff, bei dem unvermeidlichen Gehalt an Luft und Feuchtigkeit 0,1 bis 0,15. Hieraus ergibt sich z. B., dass ein, 1000 Kubikmeter fassender, mit möglichst reinem Wasserstoff gefüllter Ballon, dessen Gewicht (Hülle, Geräthe, Menschen, Ballast) 727 Kilogramm beträgt, bis zu einer 4250 Meter nicht viel überragenden Höhe emporsteigen kann.

24) Wenn ein mehrere Sprünge aufweisendes Glasgefäss mit Wasserstoff gefüllt und mit seiner Oeffnung nach unten in Wasser oder Quecksilber getaucht wird, so steigen diese Flüssigkeiten allmählich in dem Gefässe auf, weil der Wasserstoff durch die Sprünge 3,8 mal schneller entweicht, als Luft durch dieselben eindringen kann. Leichter lässt sich diese Erscheinung beobachten, wenn man ein Glasrohr anwendet das mit einer porösen Substanz, z. B. Graphit, unglasirtem Thone oder einer Gypsplatte verschlossen wird.

Atmosphären-Drucke eine grössere Kompressibilität und beim Erwärmen einen grösseren Ausdehnungskoëffizienten, als nach den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac [25]) zu erwarten wäre,

25) Für eine gegebene Gasmasse nimmt bei konstanter Temperatur, nach dem Gesetze von Boyle-Mariotte, das Volum nur um die Grösse ab, um welche der Druck zunimmt, d. h., dass nach diesem Gesetze das Produkt aus dem Volum v und dem Drucke p für eine gegebene Gasmenge eine konstante Grösse darstellt: $pv = C$, die auch beim Verändern des Druckes immer dieselbe bleibt. In Wirklichkeit ist diese Gleichung ein genauer Ausdruck des Verhältnisses zwischen Volum und Druck nur dann, wenn die Veränderungen des Druckes, der Dichte und des Volums relativ gering sind. Bei irgend bedeutenderen Veränderungen erweist sich die Grösse pv in Abhängigkeit vom Drucke, mit dessen Zunahme sie entweder zu- oder abnimmt. Im ersteren Falle ist die Komprimirbarkeit geringer, im letztern grösser, als nach dem Mariotte'schen Gesetze zu erwarten ist. Die Abweichungen bezeichnen wir im ersteren Falle als positive (weil dann $\frac{d\,(pv)}{d\,(p)}$ grösser als o ist) und im letzteren als negative (weil dann der Differentialquotient negativ, kleiner als Null ist). Nach meinen in Gemeinschaft mit M. Kirpitschew und V. Hemilian ausgeführten Versuchen zeigen alle untersuchten Gase bei geringen Drucken, d. h. bei bedeutender Verdünnung, positive Abweichungen. Andrerseits geht aus den Untersuchungen von Natterer, Cailletet und Amagat hervor, dass alle Gase unter grossen Drucken (wenn ihr Volum 500 bis 1000 mal kleiner wird, als bei Atmosphärendruck) gleichfalls positive Abweichungen aufweisen. So z. B. wird bei einem Drucke von 2700 Atmosphären das Volum der Luft nicht 2700 mal, sondern nur 800 mal und das des Wasserstoffs nur 1000 mal kleiner. Folglich sind die positiven Abweichungen für die Gase so zu sagen normal, was auch leicht zu verstehen ist, denn würde irgend ein Gas dem Mariotte'schen Gesetze folgen oder sogar noch mehr komprimirt werden, so würde bei sehr starkem Druck seine Dichte grösser, als die fester und flüssiger Körper werden, was an und für sich schon unwahrscheinlich und desswegen unmöglich ist, weil feste und flüssige Körper selbst wenig komprimirbar sind. Ein Kubikcentimeter Sauerstoff z. B., der bei 0° und Atmosphärendruck 0,0014 g. wiegt, müsste bei einem Drucke von 3000 Atmosphären (der in Kanonenrohren erreicht wird) ein Gewicht von 4,2 g besitzen, d. h. er würde, beim genauen Befolgen des Mariotte'schen Gesetzes, viermal schwerer als Wasser sein; bei 10000 Atmosphären Druck müsste der Sauerstoff schwerer, als Quecksilber werden. Ausserdem erscheinen die positiven Abweichungen auch aus dem Grunde wahrscheinlicher, weil die Gasmolekeln selbst ein gewisses Volum einnehmen müssen. Nimmt man an, dass dem Mariotte'schen Gesetze nur der intramolekulare Raum unterworfen ist, so sieht man gleichfalls die Nothwendigkeit der positiven Abweichungen ein. Bezeichnen wir das Volum einer Gasmolekel selbst mit b (wie es van der Waals thut, s. Kapitel 1. Anmerk. 34), so muss $p(v-b) = C$ sein, woraus sich $pv = C + bp$ ergibt, wodurch eben die positiven Abweichungen angezeigt werden. Angenommen dass beim Wasserstoff unter einem Druck von 1 Meter $pv = 1000$ ist, so erhält man nach den Versuchsdaten von Regnault, Amagat und Natterer für b annähernd 0,7 (bis 0,9).

Folglich muss als normales Gesetz der Komprimirbarkeit der Gase das Anwachsen des Produktes mit der Zunahme des Druckes angesehen werden. Eine solche positive Komprimirbarkeit zeigt der Wasserstoff bei jedem Drucke, denn nach den Untersuchungen von Regnault sind seine Abweichungen von dem Mariotte'schen Gesetze, auch für Drucke, die höher sind als der Atmosphärendruck, positiv. Der Wasserstoff ist also sozusagen ein Mustergas, kein anderes Gas verhält sich so einfach bei Druckveränderungen. Unter einem Drucke von einer bis zu 30 Atmosphären zeigen alle anderen Gase negative Abweichungen, d. h. sie werden mehr



während der Wasserstoff sich weniger komprimirt und bei Zunahme der Temperatur sich etwas weniger ausdehnt [26]). Uebrigens kann

---

komprimirt, als nach dem Mariotte'schen Gesetz zu erwarten ist, wie es sich aus den Messungen von Regnault ergibt, die auch von mir und Boguzsky bestätigt worden sind. So z. B. wird bei einer Erhöhung des Druckes von 4 bis auf 20 Meter Quecksilbersäule, d. h. bei 5 mal grösserem Drucke das Volum nur 4,93 mal kleiner, wenn Wasserstoff und 5,06 mal, wenn Luft komprimirt wird.

Die Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz bei bedeutenden Drucken (von 1 bis zu 3000 Atmosphären) finden ihren entsprechenden Ausdruck (bei konstanten Temperaturen) durch die oben erwähnte Formel von van der Waals, (noch besser durch die ähnliche Formel von Clausius); da aber diese Formel (wie auch die von Clausius) nicht auf die Existenz von positiven Abweichungen bei geringen Drucken hinweist, während doch nach den oben erwähnten. von mir mit Kirpitschew und Hemilian ausgeführten und von Krajewitsch (nach zweierlei Methoden) kontrolirten Bestimmungen solche Abweichungen allen Gasen (selbst den sich leicht verflüssigenden, wie CO^2,SO^2) eigen sind so entsprechen die Formeln, welche die Erscheinungen der Zusammendrückbarkeit und sogar der Verflüssigung richtig wiedergeben, nicht den Fällen, in welchen die Gase stark verdünnt sind, d. h. sich in einem Zustande befinden, in welchem die Gasmolekeln möglichst weit von einander getrennt oder entfernt sind. Dieser Zustand entspricht möglicher Weise dem Uebergange in den sogen. Lichtäther, der den Himmelsraum erfüllt. Stellen wir uns nun vor, dass die Gase sich nur bis zu einer bestimmten Grenze verdünnen lassen, nach deren Erreichung sie (ähnlich den festen Körpern) ihr Volum bei Abnahme des Druckes nicht mehr ändern, so erklärt sich einerseits der Uebergang der Atmosphäre in ihren oberen Grenzen in ein homogenes Fluidum, den Lichtäther, während andererseits bei grossen Verdünnungen (d. h. wenn kleine Gasmassen grosse Volume einnehmen oder am weitesten von ihrem flüssigen Zustande entfernt sind) gerade positive Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze erwartet werden müssen. In Bezug auf stark verdünnte Gase sind unsere heutigen Kenntnisse noch sehr zurück, aber jede Erweiterung derselben verspricht werthvolle Aufklärungen. Zu den drei Aggregatzuständen (dem festen, flüssigen und gasförmigen) muss augenscheinlich, (wie bereits Crookes voraussetzte) noch ein vierter, der ätherförmige kommen — ein Zustand, in welchem der Stoff in seiner äusserst moglichen Verdünnung zu verstehen ist.

26) Das Gesetz von Gay-Lussac lautet, dass alle Gase in allen Zuständen ein und denselben Ausdehnungskoëffizienten 0,00367 besitzen, d. h. dass die Gase beim Erwärmen von 0° auf 100° sich wie die Luft ausdehnen, indem aus 1000 Volum Gas, bei 0° gemessen, 1367 Volum bei 100° erhalten werden. Regnault zeigte in den 50-ger Jahren, dass das Gay Lussac'sche Gesetz nicht ganz genau ist und dass verschiedene Gase, wie auch ein und dasselbe Gas bei verschiedenen Drucken, nicht vollkommen gleiche Ausdehnungskoëffizienten besitzen. Für Luft z. B. ist von 0° bis 100° bei gewöhnlichem Atmosphärendruck (auf 1000 Vol.) dieser Koëffizient = 0,367 und bei 3 Atmosphären 0,371; für Wasserstoff 0,366, für Kohlensäuregas 0,370. Regnault bestimmte übrigens die Volumveränderungen von 0° bis 100° nicht direkt sondern aus den von der Temperatur bedingten Aenderungen der Tension; da aber die Gase dem Mariotte'schen Gesetze nicht genau folgen, so lässt sich auch aus den Aenderungen der Tension nicht direkt auf die des Volums schliessen. Direkte Bestimmungen der Volumänderungen von 0° bis 100° führte ich in den 70-ger Jahren in Gemeinschaft mit Kajander aus. Durch diese Bestimmungen wurde Regnault's Behauptung in Bezug auf die nicht volle Genauigkeit des Gay-Lussac'schen Gesetzes bestätigt und, ausserdem, gezeigt: erstens, dass die Ausdehnung auf 1000 Volum von 0° bis 100° bei gewöhnlichem Atmosphärendruck für Luft 0,368, Wasserstoff 0,367, Kohlensäuregas 0,373, Bromwasserstoff 0,386 u. s. w. beträgt; zweitens, dass für Gase, die

sich Wasserstoff, ebenso wie Luft und andere bei gewöhnlicher Temperatur permanente Gase, selbst unter sehr bedeutendem Drucke nicht verflüssigen [27]); im Gegentheil sein Volum nimmt noch weniger

sich mehr komprimiren lassen, als nach dem Mariotte'schen Gesetze zu erwarten ist, mit der Zunahme des Druckes auch die Ausdehnung beim Erwärmen grösser wird; für Luft z. B. ist dieselbe bei $3^1/_2$ Atmosphären Druck gleich 0,371, für Kohlensäuregas bei 1 Atmosphäre 0,373, bei 3 Atm. 0,389, bei 8 Atm. 0,413; und drittens, dass für weniger komprimirbare Gase, im Gegentheil, mit der Zunahme des Druckes die Ausdehnung beim Erwärmen geringer wird, z. B. für Wasserstoff bei 1 Atmosphäre 0,367, bei 8 Atm. 0,366, für Luft bei $^1/_4$ Atm. 0,370, bei 1 Atm. 0,368. Nach den Versuchen von Kirpitschew, Hemilian und mir ist aber der Wasserstoff, ebenso wie auch Luft (und überhaupt alle Gase) bei geringen Drucken weniger komprimirbar, als sich nach dem Mariotte'schen Gesetze folgern lässt (bei grösserem als dem atmosphärischen Drucke verhält Luft sich umgekehrt). Auf diese Weise zeigt also der Wasserstoff angefangen von Null bis zu den höchsten Drucken einen allmählich, wenn auch sehr langsam, abnehmenden Ausdehnungskoëffizienten, während für die Luft und andere Gase bei Atmosphären- und höherem Drucke der Ausdehnungskoëffizient immer grösser wird und zwar in dem Maasse, in welchem der Druck steigt, so lange die Komprimirbarkeit noch grösser ist, als nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze erwartet werden muss. Wenn aber bei bedeutenden Drucken diese Abweichungen normal werden (s. Anm. 25), so wird für alle Gase der Ausdehnungskoëffizient mit der Zunahme des Druckes kleiner, wie aus den Beobachtungen von Amagat zu ersehen ist. Durch diese Verhältnisse erklärt sich der Unterschied der beiden Ausdehnungskoëffizienten: bei konstantem Drucke und bei konstantem Volum. Für Luft z. B. ist bei Atmosphärendruck der wahre Ausdehnungskoëffizient (der Druck bleibt konstant — das Volum verändert sich) = 0,00368 (nach den Bestimmungen von Mendelejeff und Kajander) und die Veränderung der Tension (wobei das Volum konstant bleibt) = 0,00367 nach den Daten von Regnault.

27) Als permanente Gase müssen solche bezeichnet werden, die durch Steigerung des Druckes allein sich nicht verflüssigen lassen. Bei genügender Temperaturerhöhung werden alle Gase und Dämpfe permanent. Kohlensäuregas wird bei Temp. über 32° permanent, während es bei niedrigen Temp. durch Druck verflüssigt werden kann.

Durch die in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts von Faraday und and. ausgeführte **Verflüssigung von Gasen**, stellte es sich heraus, dass viele Substanzen, ebenso wie das Wasser, alle drei Aggregatzustände annehmen können und dass zwischen Gasen und Dämpfen kein wesentlicher Unterschied vorhanden ist. Der ganze Unterschied besteht nur darin, dass die Siedetemperatur (oder die 760 mm. Tension entsprechende Temperatur) bei Flüssigkeiten über und bei verflüssigbaren Gasen unter der gewöhnlichen Temperatur liegt. Ein Gas ist folglich überhitzter Dampf oder Dampf, der über seine Siedetemperatur erwärmt oder von dem Sättigungszustande entfernt, verdünnt ist und eine geringere Tension besitzt, als die Maximaltension, die dem betreffenden Körper bei gegebener Temperatur eigen ist. Wie für das Wasser (vergl. pag. 63) bringen wir auch für einige Flüssigkeiten und Gase Daten über ihre **Maximaltension bei verschiedenen Temperaturen.** Vor das Gleichheitszeichen sind die Temperaturen (nach dem Luftthermometer) und hinter dasselbe die Tensionen in Millimetern Quecksilber bei 0° gesetzt. Schwefelkolenstoff CS^2: 0° = 127,9; 10° = 198,5; 20° = 298,1; 30° = 431,6; 40° = 617,5; 50° = 857,1. Chlorbenzol C^6H^5Cl: 70° = 97,9; 80° = 141,8; 90° = 208,4; 100° = 292,8; 110° = 402,6; 120° = 542,8; 130° = 719,0. Anilin C^6H^7N: 150° = 283,7; 160° = 387,0; 170° = 515,6; 180° = 677,2; 185° = 771,5. Salicylsäuremethylester, $C^8H^8O^3$: 180° = 249,4; 190° = 330,9; 200° = 432,4; 210° = 557,5; 220° = 710,2; 224° = 779,9. Quecksilber Hg: 300° = 246,8; 310° = 304,9; 320° = 373,7; 330° = 454,4; 340° = 548,6; 350° = 658,0; 359° = 770,9. Schwefel: 395° = 300; 423° = 500; 443° = 700;

ab, als es nach dem Mariotte'schen Gesetze sein müsste [28]). Schon

---

452° = 800; 459° = 900. (Diese Zahlen (Ramsay und Young) ermöglichen es durch Aenderung des Druckes konstante Temperaturen in Dämpfen siedender Flüssigkeiten zu erhalten.

Für verflüssigte Gase geben wir die Tensionen in Atmosphären an: Schwefligsäuregas SO^2: — 30° = 0,4; — 20° = 0,6; — 10° = 1; 0° = 1,5; + 10° = 2,3; 20° = 3,2 30° = 5,3. Ammoniak NH^3: — 40° = 0,7; — 30° = 1,1; — 20° = 1,8; — 10° = 2,8; 0° = 4,2; + 10° = 6,0; + 20° = 8,4. Kohlensäuregas CO^2: — 115° = 0,033; — 80° = 1; — 70° = 2,1; — 60° = 3,9; — 50° = 6,8; — 40° = 10; — 20° = 23; 0° = 35; + 10° = 46; + 20° = 58. Stickoxydul N^2O: — 125° = 0,033; — 92° = 1; — 80° = 1,9; — 50° = 7,6; — 20° = 23,1; 0° = 36,1; + 20° = 55,3. Aethylen C^2H^4: — 140° = 0,033; — 130° = 0,1; — 103° = 1; — 40° = 13; — 1° = 42. Luft — 191° = 1; — 158° = 14; — 140° = 39. Stickstoff N^2: — 203° = 0,085; — 193° = 1; — 160° = 14; — 146° = 32.

Die Methoden zur Verflüssigung der Gase (durch Druck und Abkühlung) werden beim Ammoniak, Stickstoffoxydul, Schwefeldioxyd und in weiteren Anmerkungen beschrieben werden. Hier soll nur darauf hingewiesen werden, dass wir in der Verdampfung flüchtiger Flüssigkeiten unter verschiedenen, namentlich geringen Drucken ein leichtes Mittel zum Erhalten **niedriger Temperaturen** besitzen. Verflüssigtes Kohlensäuregas z. B. erzeugt schon direkt eine Kälte von — 80°, während durch Verdampfung desselben bei einer Verdünnung bis zu 25 mm (= 0,033 Atm.) (was mittelst einer Luftpumpe erreicht wird), nach den oben angeführten Daten zu urtheilen, die Temperatur auf — 115° erniedrigt werden kann (Dewar). Selbst wenn gewöhnliche, überall vorkommende Flüssigkeiten unter geringen Drucken, die sich mittelst Pumpen leicht erreichen lassen, verdampft werden, kann man niedrige Temperaturen erzeugen, die wieder zur Verflüssigung flüchtigerer Flüssigkeiten benutzt werden können; durch letztere kann man dann noch niedrigere Temperaturen erhalten. Wasser, das in der Luft siedet, kühlt sich ab und gefriert, wenn der Druck unter 4,5 mm. ist, weil bei 0° seine Tension 4,5 mm. beträgt. Bläst man Luft (in feinen Bläschen) durch gewöhnlichen (Schwefel) -Aether, Schwefelkohlenstoff CS^2, Methylchlorid CH^3Cl und ähnliche flüchtige Flüssigkeiten, so lässt sich dadurch schon ein bedeutendes Sinken der Temperatur hervorrufen. Nebenstehende Tabelle enthält für einige Gase: 1) die zur Verflüssigung bei einer Temperatur von 15° erforderlichen Atmosphärendrucke und 2) die Siedetemperaturen bei einem Drucke von 760 mm.:

	C^2H^4	N^2O	CO^2	H^2S	AsH^3	NH^3	HCl	CH^3Cl	C^2N^2	SO^2
1)	42	31	52	10	8	7	25	4	4	3
2)	—103°	—92°	—80°	—74°	—58°	—38°	—35°	—24°	—21°	—10°

28) Aus den Bestimmungen von Natterer (1851—1854) und den Daten von Amagat (1880—1888) ist zu ersehen, dass die Komprimirbarkeit des Wasserstoffs unter grossen Drucken durch die folgenden Zahlen ausgedrückt werden kann:

p = 1	100	1000	2500
v = 1	0,0107	0,0019	0,0013
pv = 1	1,07	1,9	3,25
s = 0,11	10,3	58	85

wo p den Druck in Metern Quecksilber, v das Volum, unter der Annahme, dass beim Drucke von 1 Meter das Volum = 1 ist, und s das Gewicht eines Liters Wasserstoffs bei 20° in Grammen ausdrücken. Würde Wasserstoff dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze folgen, so würde ein Liter desselben unter dem Drucke von 2500 Metern nicht 85, sondern 265 Gramm wiegen. Aus den angeführten Zahlen ist zu ersehen, dass das Gewicht eines Liters Gases bei Zunahme des Druckes sich einer Grenze nähert, die wol zweifelsohne die Dichte des verflüssigten Gases ist. Das Gewicht eines Liters flüssigen Wasserstoffs wird daher wahrscheinlich annähernd 100 Gramme sein (die Dichte beträgt ungefähr 0,1 — sie ist kleiner, als die aller anderen flüssigen Körper).

hieraus konnte geschlossen werden, dass die absolute Siedetemperatur [29]) des Wasserstoffs und ähnlicher Gase sehr niedrig sein müsse, dass also die **Verflüssigung dieses Gases** nur bei sehr starker Abkühlung

---

29) Caignard de la Tour machte die Beobachtung, dass beim Erwärmen von Aether in einem zugeschmolzenen Rohre bei 190° die Flüssigkeit sich plötzlich in Dampf verwandelte, der dasselbe Volum einnahm, also auch dieselbe Dichte wie die Flüssigkeit besass. Aus weiteren von Drion und auch von mir in dieser Richtung angestellten Untersuchungen ging hervor, dass allen Flüssigkeiten eine **absolute Siedetemperatur** zukommt, über welcher die Flüssigkeit nicht mehr bestehen kann, sondern in ein Gas von derselben Dichte übergehen muss. Um sich eine klare Vorstellung von der Bedeutung dieser Temperatur zu machen, ist zu beachten, dass den flüssigen Zustand die Kohäsion der Molekeln charakterisirt, die in Gasen und Dämpfen nicht vorhanden ist. Die Kohäsion der Flüssigkeiten äussert sich in den kapillaren Erscheinungen (Zerreissen der Flüssigkeitssäulen, Tropfenbildung, Aufsteigen an benetzten Wandungen u. a.). Das Produkt aus der Dichte der Flüssigkeit und deren Steighöhe in Haarröhrchen (von bestimmtem Durchmesser) kann als Maass der Kohäsion dienen. In einer Röhre vom einem Millimeter Durchmesser z. B. ist die Steighöhe von Wasser $= 14{,}8$ Millimeter (unter Anbringung der Korrektur auf die Form des oberen Meniskus), von Aether bei $t^0 = 5{,}35 - 0{,}028$ t Millim. Beim Erwärmen wird die Kohäsion der Flüssigkeiten kleiner, infolge dessen nimmt dann auch die Steighöhe in Haarröhrchen ab. Diese Abnahme ist der Temperatur proportional; man kann daher aus den Steighöhen berechnen, bei welcher Temperatur die Kohäsion gleich 0 wird. Beim Aether tritt dieser Fall, nach der eben angeführten Formel bei 191° ein. Wenn in einer Flüssigkeit die Kohäsion der Molekeln verschwindet, so wird die Flüssigkeit zu einem Gase, denn diese beiden Aggregatzustände unterscheiden sich nur durch die Kohäsion. Wenn eine Flüssigkeit verdampft, wobei also die Kohäsion aufgehoben wird, so findet Wärmeaufnahme statt. Daher definirte ich im Jahre 1861 die absolute Siedetemperatur als die Temperatur, bei welcher: a) eine Flüssigkeit nicht mehr existirt, sondern in Gas übergeht, das sich bei keiner Drucksteigerung mehr verflüssigen lässt, b) die Kohäsion $= 0$ wird und c) die latente Verdampfungswärme $= 0$ ist.

Diese Definition fand wenig Verbreitung bis Andrews (1869) von einer andern Seite, indem er nämlich von den Gasen ausging, Aufklärung brachte. Derselbe machte die Beobachtung, dass das Kohlensäuregas bei Temperaturen über 31° unter keinem Drucke verflüssigt werden kann, während bei niedrigeren Temperaturen die Verflüssigung gelingt. Diese Temperatur nannte Andrews die *kritische*. Dieselbe ist augenscheinlich mit der absoluten Siedetemperatur identisch. Wir wollen sie mit *tc* bezeichnen. Bei niedrigeren Temperaturen verwandelt sich ein Gas, das einem seine Maximaltension (s. Anm. 27) übersteigenden Drucke ausgesetzt wird, in eine Flüssigkeit, welche beim Verdampfen in gesättigten Dampf von eben dieser Maximaltension übergeht. Bei höheren Temperaturen als *tc* kann der auf ein Gas ausgeübte Druck unbegrenzt gesteigert werden, das Volum des Gases kann aber nicht unbegrenzt abnehmen, sondern muss sich einer bestimmten Grenze nähern (s. Anm. 28), d. h. das Gas muss in dieser Beziehung flüssigen oder festen Körpern ähnlich werden, deren Volume sich mit dem Drucke nur wenig verändern. Das Volum, das eine Flüssigkeit oder ein Gas bei *tc* einnimmt, nennt man das **kritische Volum**, welchem der **kritische Druck** entspricht, den wir mit *pc* bezeichnen und in Atmosphären ausdrücken wollen. Aus dem soeben Gesagten ist es augenscheinlich, dass die Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze, die absolute Siedetemperatur, die Dichte im flüssigen und komprimirten gasförmigen Zustand, wie auch die Eigenschaften der Flüssigkeit, unter einander in einem engen Zusammenhang stehen müssen; dieser soll in einer der nächsten Anmerkungen



und starkem Drucke möglich sein würde [30]). Bestätigt wurde diese Schlussfolgerung im Jahre 1879 durch die Versuche von Pictet und Cailletet [31]), welche die stark abgekühlten Gase direkt einem sehr bedeutenden Druck unterwarfen und dieselben sich dann plötzlich aus-

---

näher betrachtet werden. In folgender Tabelle sind die Werthe von *tc* und *pc* für einige in dieser Beziehung untersuchte Gase und Flüssigkeiten angegeben:

	tc	*pc*		*tc*	*pc*
N^2	− 146°	33	H^2S	+ 108°	92
CO	− 140°	39	C^2N^2	+ 124°	62
O^2	− 119°	50	NH^3	+ 131°	114
CH^4	− 100°	50	CH^3Cl	+ 141°	73
NO	− 93°	71	SO^2	+ 155°	79
C^2H^4	+ 10°	51	C^5H^{10}	+ 192°	34
CO^2	+ 32°	77	$C^4H^{10}O$	+ 193°	40
N^2O	+ 35°	75	$CHCl^3$	+ 268°	55
C^2H^2	+ 37°	68	CS^2	+ 278°	78
HCl	+ 52°	86	C^6H^6	+ 292°	60

30) Diese Schlussfolgerung zog ich im Jahre 1870. s. Poggendorffs Annalen B. 141. 623.

31) *Pictet* gelang die unmittelbare Verflüssigung vieler bis dahin noch nicht verflüssigter Gase, indem er dazu die Apparate benutzte, die auf seiner Fabrik zur Erzeugung künstlichen Eises mittelst Verdampfung von durch Druck verdichtetem, flüssigem Schwefligsäureanhydrid SO^2 vorhanden waren. Dieses Anhydrid ist ein Gas, das sich bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Drucke von mehreren Atmosphären (s. Anm. 27) zu einer Flüssigkeit verdichtet, die unter gewöhnlichem Drucke bei — 10° siedet. Unter vermindertem Drucke siedet diese Flüssigkeit, wie eine jede andere, bei niedrigerer Temperatur; wird hierbei das sich entwickelnde Gas fortwährend mittelst einer starken Luftpumpe entfernt, so sinkt die Temperatur des siedenden Schwefligsäureanhydrides auf — 75°. Wird also in ein Gefäss von der einen Seite flüssiges Anhydrid eingepresst und von der anderen Seite mittelst starker Pumpen das Gas entfernt, so wird durch das Sieden dieses Anhydrides eine Temperaturerniedrigung von — 75° hervorgerufen. Befindet sich nun in einem so weit abgekühlten Gefäss ein zweites, so lässt sich in diesem letzteren durch die hervorgerufene Kälte leicht ein anderes Gas verflüssigen. Auf diese Weise verfuhr auch Pictet um (bei — 60° bis — 75° unter 4 bis 6 Atmosphärendruck) das Kohlensäuregas oder Kohlensäureanhydrid zu verflüssigen, das sich schwerer als das Schwefligsäureanhydrid verflüssigt, das aber auch beim Verdampfen eine bedeutendere Temperaturerniedrigung hervorruft als sich durch das Schwefligsäureanhydrid erreichen lässt. Durch Verdampfen des verflüssigten Kohlensäuregases lässt sich unter 760 mm. Druck eine Kälte von — 80° und durch gleichzeitiges Verdünnen mittelst einer starken Pumpe sogar von — 140° erzeugen. Solche niedrige Temperaturen ermöglichen es jetzt die meisten anderen Gase zu verflüssigen, wenn dieselben gleichzeitig einem starken Drucke ausgesetzt werden. Um in dem Raume, in welchem die Anhydride SO^2 und CO^2 zum Sieden gebracht werden, einen niedrigen Druck zu unterhalten, sind besondere, Verdünnung hervorrufende Pumpen erforderlich, wogegen zum Verflüssigen dieser Anhydride besondere Druckpumpen nöthig sind, welche die verflüssigten Gase in den abzukühlenden Raum treiben. Pictet komprimirte mittelst der Pumpe *A* (Fig. 43) flüssiges Kohlensäureanhydrid unter einem Druck von 4—6 Atm. und trieb dasselbe in die Röhre *BB*, welche mit siedendem, flüssigem und abgekühltem Schwefligsäureanhydride umgeben war, das in *M* mittelst der Pumpe *N* komprimirt und dann durch die Saugpumpe *R* verdünnt wurde Das flüssige Kohlensäureanhydrid floss durch die Röhre *CC*



dehnen liessen, indem sie entweder den Druck verringerten oder einen Theil des Gases in die Luft austreten liessen. Analog der

in das Rohr *DD*, in welchem durch die Pumpe *E* ein niedriger Druck unterhalten und hierdurch eine Kälte von — 140° erzeugt wurde. Die Pumpe *E* leitete die Dämpfe des Kohlensäureanhydrides zur Pumpe *A*, in der dasselbe wieder verflüssigt wurde, so dass es sich in einem fortwährenden Kreislauf befand, indem es

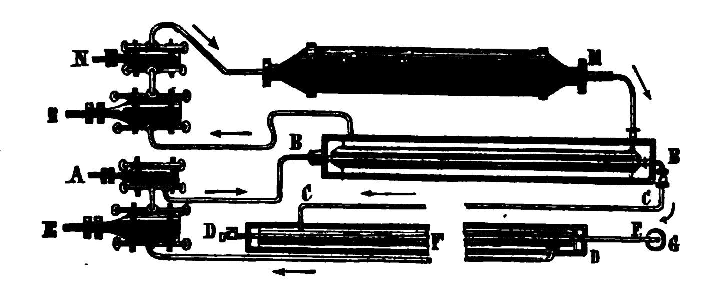


Fig. 43. Allgemeine Anordnung der von Pictet zur Verflüssigung der schwer komprimirbaren Gase benutzten Apparate.

aus dem Zustande eines verdünnten Dampfes von geringer Tension und niedriger Temperatur durch Kompression und Abkühlung verflüssigt wurde und durch Verdampfen wieder Kälte erzeugte.

In der schief gestellten Röhre *DD* (Fig. 44), in welcher das Kohlensäureanhydrid verdampfte, befand sich eine engere Röhre *FF* zur Aufnahme des Was-

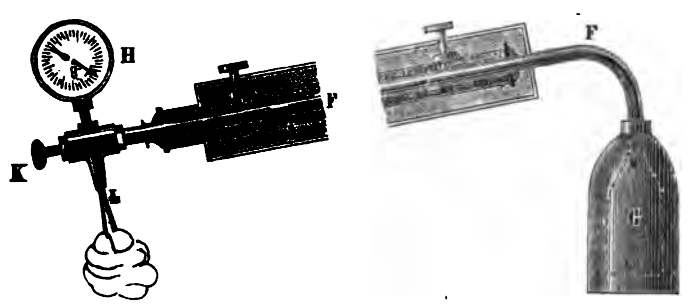


Fig. 44. Der von Pictet im Jahre 1879 benutzte Apparat: im Gefässe *G* wurde der Wasserstoff entwickelt, der sich im Rohre *FF* verflüssigte, als der Druck auf 600 Atmosphären gestiegen und die Temperatur auf — 140° gesunken war.

serstoffs, welcher durch Erhitzen des Gefässes *G* aus einem darin befindlichen Gemisch von ameisensaurem Natrium und Aetznatron entwickelt wurde ($CHO^2Na + NaHO = Na^2CO^3 + H^2$). Das aus starkem Kupfer gemachte dickwandige Gefäss *G*, wie auch das Rohr *FF*, konnte starken Druck aushalten und war überall hermetisch verschlossen, so das der darin sich entwickelnde Wasserstoff keinen Ausweg hatte und in dem Masse wie er sich ansammelte, einen immer grösseren Druck ausüben musste. Diesen Druck zeigte das mit *FF* verbundene metallene Manometer *H* an. Auf diese Weise wurde der Wasserstoff gleichzeitig einer starken Kälte und einem hohen Druck, also den zur Verflüssigung eines Gases erforderlichen Bedingungen ausgesetzt. Näherte sich der in der äusseren Rohre *DD* herrschende Druck Null, d. h. sank die Temperatur auf — 140°, und zeigte das Manometer

Entstehung flüssigen Wassers in Form von Nebel bei schneller Ausdehnung von Wasserdampf[32]) erscheint auch in stark abgekühltem und komprimirtem Wasserstoffe bei plötzlicher Ausdehnung ein Nebel, der den Uebergang in den flüssigen Zustand anzeigt. Bis jetzt ist es aber noch nicht gelungen den Wasserstoff selbst nur so lange im flüssigen Zustande zu erhalten, um wenigstens seine Eigenschaften bestimmen zu können, trotzdem dass auf — 200° abgekühlt und der Druck bis auf 200 Atmosphären gesteigert

---

H in der Röhre *FF* einen Druck von 600 Atmosphären, so konnte bei fortgesetztem Erhitzen des Gefässes *G* keine Druckzunahme mehr hervorgerufen werden. Dieses wies darauf hin, dass die Tension des Wasserstoffs das der Temperatur von — 140° entsprechende Maximum erreicht hatte und dass folglich alles überschüssige Gas verflüssigt wurde. Hiervon überzeugte sich Pictet durch Oeffnen des Hahnes *K*, wobei der flüssige Wasserstoff aus der Oeffnung *L* herausströmte. Indem aber der verflüssigte oder nur stark komprimirte Wasserstoff aus einem Raume, wo er 600 Atmosphären Druck ausgesetzt war, unter den gewöhnlichen Luftdruck gelangte, dehnte er sich sofort aus, kam ins Sieden absorbirte Wärme und kühlte sich noch mehr ab. Hierbei ging, nach den Angaben von Pictet, ein Theil des flüssigen Wasserstoffs in den festen Zustand über und in das untergestellte Gefäss fielen nicht flüssige Tropfen, sondern Stückchen eines festen Körpers, die wie Schrotkorner aufschlugen, aber sofort verdampften. War es nun auch auf diese Weise nicht möglich gewesen den flüssigen Wasserstoff zu sehen und aufzusammeln, so musste trotzdem angenommen werden, dass derselbe nicht nur in den flüssigen, sondern auch in den festen Zustand übergehe, weil auch die anderen beständigen, bis dahin nicht verflüssigten Gase, namentlich Sauerstoff und Stickstoff in den Versuchen von Pictet im flüssigen und festen Zustande dargestellt werden konnten. Pictet nimmt an, dass der flüssige und feste Wasserstoff dem Eisen ähnliche, metallische Eigenschaften besitze.

32) Zu derselben Zeit (1879) als Pictet in der Schweiz die Verflüssigung der Gase ausführte, beschäftigte sich damit auch Cailletet in Paris und gelangte zu denselben, wenn auch nicht so augenscheinlichen Resultaten, durch welche die Möglichkeit der Verflüssigung der meisten bis dahin noch nicht verflüssigten Gase bewiesen wurde. Cailletet komprimirte die Gase in einem engen, dickwandigen Glasrohre unter einem Drucke von mehreren Hundert Atmosphären, indem er gleichzeitig von aussen dieses Rohr durch Kältemischungen möglichst abkühlte und darauf, durch rasches Herauslassen des absperrenden Quecksilbers, das Gas sich rasch und stark ausdehnen liess. Eine solche Ausdehnung musste Kälte erzeugen, ebenso wie schnelles Zusammendrücken Wärme entwickelt und die Temperatur erhöht. Die Abkühlung erfolgte auf Kosten des Gases selbst, weil dessen Molekeln, bei der schnellen Ausdehnung, die höhere Temperatur des Rohres nicht schnell genug mitgetheilt werden konnte. Die Folge war die Umwandlung eines Theiles des sich ansdehnenden Gases in den flüssigen Zustand. Es war dieses an der Bildung von nebelförmigen Tröpfchen, die das Gas undurchsichtig machten, zu bemerken. Cailletet hatte auf diese Weise die Möglichkeit der Verflüssigung von Gasen bewiesen, aber die verflüssigten Gase nicht isolirt. Der Uebergang von Gasen in Flüssigkeiten lässt sich nach der Methode von Cailletet einfacher und leichter beobachten, als in den komplizirten und theueren Apparaten von Pictet.

Die Methoden von Pictet und Cailletet sind von Olszewski, Wroblewsky, Dewar und and. verbessert worden. Um eine grossere Kälte zu erzeugen, wurde an Stelle des Kohlensäureanhydrides verflüssigtes Aethylen C^2H^4 oder Stickstoff genommen, durch deren Verdampfung unter vermindertem Drucke die Temperatur

wurde[33]), unter welchen Bedingungen die Gase der Luft dagegen längere Zeit hindurch flüssig erhalten werden können. Es erklärt sich dieses dadurch, dass die absolute Siedetemperatur des Wasserstoffs niedriger ist, als die aller andern bekannten Gase, was gleichfalls durch die grosse Leichtigkeit des Wasserstoffs bedingt wird[34]).

---

noch mehr erniedrigt werden konnte (bis auf —200°). Auch die Methoden zur Bestimmung so niedriger Temperaturen sind vervollkommnet worden; doch das Wesen der Sache ist unverändert geblieben. Stickstoff und Sauerstoff sind im flüssigen, ersterer sogar im festen Zustand dargestellt worden; flüssigen Wasserstoff hat aber noch Niemand gesehen.

33) Aus den Untersuchungen von Wroblewsky in Krakau geht hervor, dass Pictet bei seinem Versuche innerhalb des Apparates keinen verflüssigten Wasserstoff haben konnte und dass, wenn derselbe sich dennoch bildete, dies nur während des Ausströmens aus dem Apparate infolge der durch die Ausdehnung hervorgerufenen Kälte der Fall sein konnte. Pictet nimmt an, dass er eine Temperaturerniedrigung von —140° erreichte, doch nach den neueren Daten über Verdampfung von CO^2 unter geringen Drucken, erreichte dieselbe wol kaum — 120°. Dieser Unterschied erklärt sich durch die auf verschiedene Weise gemachten Temperaturmessungen. Nach den anderen Eigenschaften des Wasserstoffs zu urtheilen (s. Anm. 34), muss seine absolute Siedetemperatur bedeutend unter — 120° und sogar unter — 140° liegen nach einer auf der Zusammendrückbarkeit beruhenden Berechnung von Sarrau ist diese Temperatur = —174°). Aber selbst bei —200° (vorausgesetzt, dass die Methoden zur Bestimmung so niedriger Temperaturen richtige Resultate geben) wird der Wasserstoff unter einem Drucke von mehreren Hundert Atmosphären noch nicht verflüssigt. Bei seiner Ausdehnung bildet sich sowohl ein Nebel, eine Art flüssigen Zustandes, aber die Flüssigkeit lässt sich nicht isoliren.

34) Nachdem zu Anfang der 70-ger Jahre der Begriff der absoluten Siedetemperatur (*tc* Anm. 29) ausgearbeitet und der Zusammenhang zwischen derselben und den Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze festgestellt, namentlich aber nachdem die permanenten Gase verflüssigt worden waren, wandte sich die allgemeine Aufmerksamkeit der Vervollständigung der Grundbegriffe über den gasförmigen und flüssigen Zustand der Stoffe zu. Einige Forscher gingen hierbei auf dem Wege der weiteren Untersuchung der Dämpfe (z. B. Ramsay und Young), Gase (Amagat z. B.) und Flüssigkeiten (Sajentschewsky, Nadeshdin u a.) vor, andere (Konowalow, De-Haën u. a.) suchten in dem gewöhnlichen (von *tc* und *pc* weit entfernten) Zustande der Flüssigkeiten das Verhältniss derselben zu den Gasen festzustellen, wieder andere (van der Waals, Clausius u. a.) gingen von den allgemein angenommenen Grundlagen der mechanischen Wärmetheorie und der kinetischen Gastheorie aus und zogen, unter der natürlichen Annahme, dass in den Gasen dieselben Kräfte wirken, die sich in den Flüssigkeiten deutlich offenbaren, Schlüsse über den zwischen den Eigenschaften der Flüssigkeiten und Gase bestehenden Zusammenhang. In dem vorliegenden elementaren Lehrbuche kann die Gesammtheit der hier erreichten Resultate nicht auseinandergesetzt werden, doch ist es unumgänglich, wenigstens einen Begriff von den Deduktionen von van der Waals zu geben, da dieselben den kontinuirlichen Uebergang von Flüssigkeiten in Gase in der einfachsten Weise erklären. Obgleich nun die van der Waal'schen Resultate nicht als vollkommen und endgiltig angesehen werden können, so erlauben dieselben trotzdem ein so tiefes Eindringen in das Wesen der Sache, dass sie die grösste Bedeutung nicht nur für die Physik, sondern auch für die Chemie erlangt haben; für letztere besonders aus dem Grunde, weil hier die Uebergänge aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand öfters vorkommen und die Prozesse der Disso-



Beim Einwirken von physikalisch-mechanischen Kräften geht also die Verflüssigung des Wasserstoffs nur sehr schwierig vor sich, verhältnissmässig leicht dagegen verliert der Wasserstoff un-

---

ziation, Zersetzung und Vereinigung auf die Veränderungen des physikalischen Zustandes zurückgeführt werden müssen, da die Richtung einer Reaktion gerade durch den physikalischen Zustand der reagirenden Körper bedingt wird.

Für eine *gegebene Menge* (Gewicht, Masse) einer bestimmten Substanz wird deren Zustand durch die folgenden drei Variablen ausgedrückt: v das Volum, p der Druck (Spannung) und t die Temperatur (nach Celsius). Obgleich die Kompressibilität der Flüssigkeiten [d. h. d (v) / d (p)] gering ist, so tritt sie dennoch deutlich hervor und ändert sich nicht nur mit der Natur der Flüssigkeit, sondern auch mit dem Wechsel der Temperatur und des Druckes (bei tc ist die Kompressibilität der Flüssigkeiten sehr bedeutend). Bei geringen Druckänderungen folgen die Gase dem Gesetze von Boyle-Mariotte und ziehen sich gleichmässig zusammen, doch, nach den vorkommenden Abweichungen zu urtheilen, ist auch hier die Abhängigkeit, in der sich v von t und p befindet eine komplizirte. Ebendasselbe bezieht sich auch auf den Ausdehnungskoëffizienten [= d(v)/d(t) oder d(p)/d(t)], der sich mit t und p sowol für Gase (s. Anm. 26), als auch für Flüssigkeiten ändert (für letztere ist derselbe bei tc sehr gross, oft sogar grösser, als der für Gase 0.00367). Die **Zustandsgleichung** muss daher drei Variable: v, p und t enthalten Für ein sogenanntes vollkommenes (ideales) Gas oder für geringe Aenderungen in der Dichte der Gase muss die Gleichung:

$$pv = R\alpha(1 + \alpha t) \text{ oder } pv = R(273 + t),$$

wo R eine mit der Masse und Natur des Gases sich verändernde Konstante ist, als elementarer Ausdruck dieser Abhängigkeit angenommen werden, denn in derselben sind die Gesetze von Gay-Lussac und Mariotte eingeschlossen; es verändert sich nämlich bei konstantem Drucke das Volum proportional dem Werthe $1 + \alpha t$, während bei konstanter Temperatur das Produkt pv ist. In ihrer einfachsten Form erhält die Gleichung das Aussehen

$$pv = RT,$$

wo T die sogen. absolute Siedetemperatur oder die zu 273 addirte gewöhnliche Temperatur $T = t + 273$ bezeichnet.

Von der Voraussetzung der Existenz einer Anziehung oder eines inneren (mit a bezeichneten) dem Quadrate der Dichte proportionalen (oder dem Quadrate des Volums umgekehrt proportionalen) Druckes und eines Volums oder einer Wegelänge (b) der Gasmolekeln ausgehend, gibt van der Waals für die Gase eine andere komplizirtere Zustandsgleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = 1 + 0{,}00367\, t,$$

wo bei 0° und dem Drucke $p = 1$ (z. B. einer Atmosphäre) das Volum (ein Liter z. B.) Gas (oder Dampf) als 1 angenommen und folglich v und b, sowie p und a in denselben Einheiten ausgedrückt werden. Durch diese Gleichung werden die **Abweichungen** von den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac ausgedrückt. Für Wasserstoff z. B. muss a eine sehr geringe Grösse und $b = 0{,}0009$ sein, wenn die bei 1000 und 2500 Meter Druck geltenden Daten zu Grunde gelegt werden (Anm. 28). Für andere permanente Gase, für welche ich schon zu Anfang der 70-ger Jahre (Anm. 25) nach der Gesammtheit der Daten von Regnault und Natterer zuerst eine Abnahme und darauf ein Anwachsen von pv nachgewiesen habe, was in den 80-ger Jahren durch neue Bestimmungen von Amagat bestätigt wurde, können die Erscheinungen durch bestimmte Werthe von a und b mit genügender Annäherung an die heute mögliche Genauigkeit ausgedrückt werden (obgleich für sehr geringe Drucke die Formel von van der Waals nicht anwendbar ist). Augenscheinlich kann die van der Waals'sche Formel auch die Unterschiede in den Aus-

ter dem Einflusse der chemischen Affinität seinen gasförmigen Zustand (d. h. die Elastizität oder physikalische Energie seiner

dehnungskoëffizienten der Gase bei veränderten Drucken und veränderten Bestimmungsmethoden (Anm. 26) zum Ausdruck bringen. Ausserdem zeigt diese Formel, dass bei höheren Temperaturen, als $273\left(\frac{8a}{27b}-1\right)$, nur ein einziges reales (Gas-) Volum möglich ist, während bei niedrigen Temperaturen, je nach der Änderung des Drucks drei verschiedene Volume: ein flüssiges, gasförmiges und ein theils flüssiges, theils gesättigt-dampfförmiges möglich sind. Die oben angeführte Temperatur ist natürlich die absolute Siedetemperatur, d. h. $(tc)=273\left(\frac{8a}{27b}-1\right)$. Man erhält dieselbe unter der Annahme, dass alle drei mögliche Volume (die drei Kubikwurzeln der van der Waals'schen Gleichung) unter einander und auch gleich $(vc)=3\,b$ sind. Der Druck ist dann $(pc)=\frac{a}{27b^2}$. Diese Abhängigkeit zwischen den Konstanten a und b und den Bedingungen des **kritischen Zustandes**, d. h. (tc) und (pc), erlaubt es, die einen Werthe durch die anderen zu bestimmen. Für Aether (Anm. 29) ist $(tc)=193^\circ$, $(tp)=40$, folglich $a=0{,}0307$ und $b=0{,}00533$, woraus sich für $(vc)=0{,}016$ ergibt. Dieses kritische Volum nimmt, nach der ursprünglich gemachten Annahme, diejenige Aether-Masse ein, die unter dem Drucke einer Atmosphäre bei 0° ein Volum, z. B. einen Liter ausfüllt. Da aber die Dichte der Aetherdämpfe im Verhältniss zu Wasserstoff = 37 ist und ein Liter Wasserstoff bei 0° und Atmosphärendruck 0,0896 Gramm wiegt, so beträgt das Gewicht eines Liters Aetherdampf 3,32 g, welche im kritischen Zustande (bei 193° und 40 Atmosphären) ein Volum von 0,016 Liter oder 16 Kubikcentimeter einnehmen; folglich wird ein Gramm Aetherdampf ungefähr 5 Kubikcentimeter erfüllen oder das Gewicht eines Kubikcentimeters desselben wird gegen 0,21 betragen. Nach den Untersuchungen von Ramsay und Young (1887) nähert sich diese Zahl in der That dem kritischen Volume des Aethers bei seiner absoluten Siedetemperatur; die Kompressibilität ist dann aber so gross, dass die geringste Aenderung des Druckes oder der Temperatur einen bedeutenden Einfluss auf das Volum ausübt. Aus den Untersuchungen der beiden eben genannten Gelehrten hat sich aber noch ein anderer, indirekter Beweis der richtigen Zusammenstellung der Gleichung von van der Waals ergeben. Ramsay und Young fanden nämlich, dass die Isochoren oder Kurven gleicher Volume bei Aenderungen in der Temperatur und dem Drucke immer Gerade sind; es entspricht z. B. ein Volum von 10 Kubikcentimetern für 1 Gramm Aether dem (in Metern Quecksilber ausgedrückten) Drucke $m=0{,}135t-3{,}3$ (z. B. bei 180° und 21 M. Druck, bei 260° und 34,5 M. Druck). Die Geradlinigkeit der Isochoren (wobei v eine konstante Grösse ist) folgt direkt aus der Gleichung von van der Waals.

Als ich im Jahre 1883 zeigte, dass die spezifischen Gewichte der Flüssigkeiten sich proportional der Zunahme der Temperatur verringern [$S_t=S_0-kt$ oder $S_t=S_0(1-kt)$] oder die Volume umgekehrt proportional der Grösse $1-kt$ zunehmen, d. h. dass $v_t=v_0(1-kt)^{-1}$ ist, wo k den Ausdehnungs-Modulus anzeigt, der sich mit der Natur der Flüssigkeiten ändert (und zwar mit derselben Genauigkeit wie beim Ausdruck $1+\alpha t$ für die Volumzunahme), da kam in Bezug auf die Volumänderungen nicht nur der allgemeine Zusammenhang zwischen Gasen und Flüssigkeiten zum Vorschein, sondern es erwies sich auch als möglich, unter Benutzung der van der Waals'schen Formel, aus der Ausdehnung der Flüssigkeiten auf deren Uebergang in den dampfförmigen Zustand zu schliessen und die Haupteigenschaften der Flüssigkeiten, zwischen denen bis dahin keine direkte Abhängigkeit angenommen wurde, in Zusammenhang zu bringen. Thorpe und Rücker fanden, dass $2(tc)+273=1/k$ ist, wo k den Ausdehnungsmodulus der Flüssigkeit

Molekeln und deren schnelle fortschreitende Bewegung) [35]). Es offenbart sich dieses nicht nur bei der Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoffe zu flüssigem Wasser, sondern auch bei vielen anderen Erscheinungen, wo Absorption von Wasserstoff stattfindet.

Eine starke Verdichtung erleidet der Wasserstoff durch einige feste Körper, wie z. B. Kohle und Platinschwamm. Wenn in einen mit Wasserstoff gefüllten, auf einer Quecksilberwanne stehenden Cylinder ein Stück frisch geglühter Kohle eingeführt wird, so absorbirt die Kohle gegen zwei Volume Wasserstoff. Durch Platinschwamm wird noch mehr Wasserstoff verdichtet. Unter den Metallen besitzt aber die grösste **Absorptionsfähigkeit für Wasserstoff das Palladium**, ein graues Metall, welches in der Natur zusammen mit dem Platin vorkommt. Nach Graham absorbirt das Palladium, wenn man es, zur Rothgluth erhitzt, im Wasserstoff erkalten lässt, gegen 600 Volume dieses Gases. Der absorbirte Wasserstoff wird dann

---

in der oben angeführten Formel bezeichnet. Die Ausdehnung des Aethers $C^4H^{10}O$ z. B. lässt sich mit genügender Genauigkeit von 0° bis 100° durch die folgende Gleichung ausdrücken: $S_t = 0{,}736(1-0\,00154\,t)$ oder $v_t = 1/(1-0{,}00154\,t)$, in welcher 0,00154 der Modulus ist; daher ergibt sich für $(tc) = 188°$, während durch direkte Beobachtung 193° gefunden wurde. Für Siliciumchlorid $SiCl^4$ ist der Modulus $= 0{,}00136$, folglich $(tc) = 231$; der Versuch ergibt 230°. Andererseits leitete D. Konowalow, unter der Annahme, dass in den Flüssigkeiten der äussere Druck (p) im Verhältniss zum innern (a in der van der Waal'schen Formel) ganz gering ist und dass die Arbeit bei der Ausdehnung der Flüssigkeit ihrer Temperatur proportional ist (wie in den Gasen) direkt aus der van der Waals'schen Gleichung die oben angeführte Formel für die Ausdehnung der Flüssigkeiten $v_t = 1/(1-kt)$ und ausserdem auch die Grösse ihrer latenten Verdampfungswärme, Kohäsion und Kompressibilität durch Druck ab. Die Gleichung von van der Waals umfasst auf diese Weise den gasförmigen, kritischen und **flüssigen Zustand** der Stoffe und zeigt deren gegenseitigen Zusammenhang. Wenn aber die van der Waals'schen Gleichung auch nicht für vollkommen allgemein und genau gelten kann, so ist sie nicht nur viel genauer, als $pv = RT$, sondern auch allgegemeiner, weil sie auf Gase und auf Flüssigkeiten anwendbar ist. Weitere Untersuchungen werden natürlich eine noch weitere Annäherung zur Wirklichkeit ergeben und den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung und den Konstanten (a und b) zeigen; aber auch in ihrer gegenwärtigen Form ist die Zustandsgleichung als ein bedeutender Fortschritt der Naturwissenschaft anzusehen.

Die Veränderlichkeit von a mit der Temperatur in der van der Waals'schen Gleichung in Betracht ziehend, gab Clausius (1880) die folgende Zustandsgleichung:

$$\left(p + \frac{a}{T(v+c)^2}\right)(v-b) = RT.$$

Sarrau wandte diese Formel (1882) auf die Daten von Amagat für den Wasserstoff an und fand $a = 0{,}0551$, $c = -0{,}00043$, $b = 0{,}00089$ woraus er die absolute Siedetemperatur auf $-174°$ und $(pc) = 99$ Atmosphären berechnete. Da aber eine ähnliche Berechnung für Sauerstoff (−105°), Stickstoff (−124°) und Sumpfgas (−76°) grössere Werthe von tc ergab, als in der That gefunden wurden (s. Anm. 29), so ist anzunehmen, dass auch beim Wasserstoff die absolute Siedetemperatur niedriger als −174° sein wird.

35) Dieser und viele andere ähnliche Fälle zeigen deutlich, wie gross die inneren chemischen Kräfte im Vergleich mit den physikalischen und mechanischen sind.



auch bei gewöhnlicher Temperatur zurückgehalten, beim Erhitzen zur Rothgluth dagegen wieder ausgeschieden [36]). Die Durchlässigkeit einiger Metallröhren für Wasserstoff [37]) erklärt sich durch diese Absorptionsfähigkeit, die man **Okklusion** nennt. Die Erscheinung der Okklusion beruht ebenso, wie die der Lösung, auf der Eigenschaft der Metalle mit Wasserstoff unbeständige leicht dissoziirende Verbindungen [38]) zu geben, welche analog den Verbindungen der Salze mit Wasser sind.

---

36) Die Eigenschaft des Palladiums Wasserstoff zu absorbiren und hierbei an Volum zuzunehmen lässt sich leicht demonstriren, wenn man bei der Elektrolyse von Wasser als Kathode eine Palladiumplatte anwendet, deren hintere Seite mit einem isolirenden Lacke bedeckt ist. Der sich beim Einwirken des galvanischen Stromes ausscheidende Wasserstoff wird dann nur von der unbedeckten metallischen Fläche absorbirt, infolge dessen sich die Platte krümmt. Befestigt man an einem Ende der Platte einen Zeiger, so lässt sich die eintretende Krümmung deutlich verfolgen; lässt man den Strom in entgegengesetzter Richtung einwirken (wobei sich am Palladium Sauerstoff entwickelt, der mit dem absorbirten Wasserstoff Wasser gibt), so verliert das Palladium seinen Wasserstoff und die Krümmung verschwindet.

37) Deville fand, dass bei Rothgluth Eisen und Platin für Wasserstoff durchlässig werden, und beschrieb dieses in folgender Weise: «die Durchlässigkeit solcher homogener Stoffe, wie Eisen und Platin, ist von dem Durchdringen von Gasen durch nicht kompakte Körper, wie Thon und Graphit, scharf zu unterscheiden. In den Metallen hängt die Durchlässigkeit von der durch Erwärmen bedingten Ausdehnung ab und beweist, dass die geschmolzenen, homogenen Metalle porös werden.» Dagegen bewies Graham, dass nur der Wasserstoff die Fähigkeit besitzt durch die genannten Metalle zu dringen. Sauerstoff, Stickstoff, Ammoniak und viele andere Gase dringen nur in ganz unbedeutenden Mengen durch. Graham zeigte ferner, dass durch eine 1 Quadratmeter grosse Platinplatte mit einen Durchmesser von 1,1 Millimeter bei Rothgluth in einen leeren Raum gegen 500 Kubikcentimeter Wasserstoff in der Minute dringen, während von andern Gasen unter diesen Bedingungen kaum merkbare Mengen hindurchgehen. Dieselbe Fähigkeit Wasserstoff durchzulassen besitzt Kautschuk (s. folgendes Kap.); bei gewöhnlicher Temperatur übrigens lässt eine 0,014 Millimeter dicke Kautschukmembran von 1 Quadratmeter nur 127 Kubikcentimeter Wasserstoff in der Minute durch. In dem Versuche der Zersetzung des Wassers durch glühend gemachte poröse Röhren lässt sich das Thonrohr mit Vortheil durch ein Rohr aus Platin ersetzen. Wenn unter den angegebenen Bedingungen ein mit Wasserstoff gefülltes Platinrohr mit einem anderen Luft enthaltenden Rohre umgeben wird, so lässt sich nach Graham zeigen, dass eine Abnahme des Druckes in dem Platinrohr vor sich geht. In etwa einer Stunde ist fast aller Wasserstoff (97 pCt.) aus dem Rohre entwichen, ohne dass er durch Luft ersetzt wird

Augenscheinlich stehen die Okklusion und das Durchdringen des Wasserstoffs durch Metalle, denen die Okklusionsfähigkeit zukommt, nicht nur in einem innigen Zusammenhange mit einander, sondern werden auch durch die Fähigkeit der Metalle mit Wasserstoff Verbindungen von verschiedener Beständigkeit zu bilden bedingt, was ganz analog dem Verhalten von Salzen zu Wasser ist.

38) Wie sich bei weiteren Untersuchungen herausstellte, bildet Palladium mit Wasserstoff eine bestimmte Verbindung Pd^2H (s. unten); besonders lehrreich war aber die Untersuchung der Natriumwasserstoffverbindung Na^2H, aus der deutlich hervorging, dass die Entstehung und die Eigenschaften solcher Verbindungen vollkommen den Begriffen der Dissoziation entsprechen (vergl. hierüber das Kapitel über Natrium).

Bei gewöhnlicher Temperatur geht der gasförmige Wasserstoff nur langsam und selten in Reaktionen ein; seine Reaktions-Fähigkeit wird erst ersichtlich, wenn durch Druck, Erwärmen oder Einwirken von Licht die Bedingungen geschaffen werden, unter denen er einwirken kann, oder wenn er im Entstehungszustande auftritt. Uebrigens **verbindet sich der Wasserstoff** auch unter diesen Bedingungen unmittelbar nur mit sehr wenigen Körpern, von den einfachen Körpern nur mit: Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Kohlenstoff, Kalium und einigen anderen; während die meisten Metalle, Stickstoff, Phosphor und andere Elemente sich mit ihm direkt nicht verbinden. Dennoch existiren Verbindungen des Wasserstoffs mit einigen dieser einfachen Körper, auf die derselbe unmittelbar nicht einwirkt. Erhalten werden diese Verbindungen durch Zersetzungs-Reaktionen oder doppelte Umsetzungen mit andern Wasserstoffverbindungen.

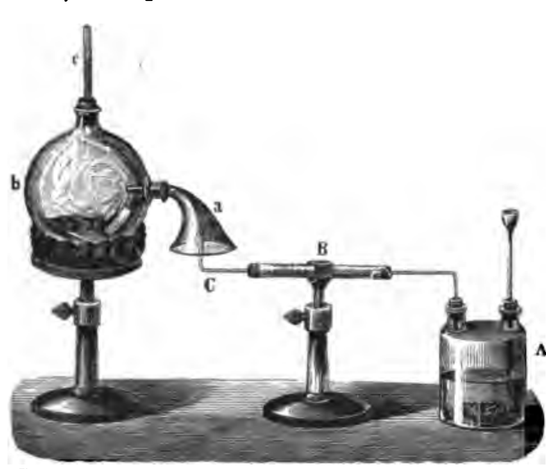


Fig. 45. Entstehung von Wasser beim Brennen von Wasserstoff ¹/₁₀. *A* ist der Apparat zur Darstellung von Wasserstoff, *B* die zum Trocknen des Gases mit Chlorcalcium gefüllte Röhre und *C* die Röhre, aus welcher der Wasserstoff ausströmt und entzündet wird. Ueber die Wasserstoffflamme ist ein Trichter gestülpt, der in den Ballon *b* führt, aus dem die Luft mittelst eines Aspirators durch das Rohr *C* abgesogen wird. In dem Ballon sammelt sich das entstehende Wasser.

Die Eigenschaft des Wasserstoffs sich beim Erhitzen mit Sauerstoff zu verbinden bedingt seine Brennbarkeit; er brennt mit kaum sichtbarer, nicht leuchtender Flamme [39]). Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Vereinigung statt, wol aber beim Er-

---

Als ein schwer zu verflüssigendes Gas ist der Wasserstoff im Wasser und anderen Flüssigkeiten wenig löslich. Bei 0° lösen 100 Volume Wasser nur 1,9 Volum Wasserstoff, Alkohol 6,9 Volum, gemessen bei 0° und 760 mm. Geschmolzenes Gusseisen absorbirt Wasserstoff, entlässt denselben aber beim Erkalten. Dass sich der Wasserstoff in Metallen löst, beruht bis zu einem gewissen Grade auf seiner Verwandtschaft zu denselben und kann mit dem Lösen der Metalle in Quecksilber und der Bildung von Legirungen verglichen werden. In vielen seiner chemischen Eigenschaften zeigt der Wasserstoff einen Metallcharakter; Pictet behauptet sogar, dass flüssiger Wasserstoff metallische Eigenschaften besitze (s. Anm. 31). Letztere offenbaren sich z. B. darin, dass der Wasserstoff ein ausgezeichneter Wärmeleiter ist, eine Eigenschaft die den Metallen, nicht aber den Gasen zukommt (Magnus).

39) Soll eine vollständig farblose Wasserstoffflamme erhalten werden, so muss der Wasserstoff aus einer Platinspitze ausströmen; an der Oeffnung eines Glasrohres entzündeter Wasserstoff brennt mit gelber Flamme, was durch die aus dem Glase stammenden Natriumdämpfe bedingt wird.

hitzen [40]) und zwar unter bedeutender Wärme-Entwickelung. Das Produkt dieser Verbrennung ist Wasser, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man über brennenden Wasserstoff eine Glasglocke hält (Fig. 45) oder, noch besser, wenn man Wasserstoff in der Röhre eines Kühlers entzündet. Das entstehende Wasser verdichtet sich dann an den Wänden des Kühlers und fliesst in Tropfen herab [41]). Dieser Versuch demonstrirt uns die **Synthese des Wassers**; die Analyse, d. h. die Zersetzung ist bereits früher beschrieben worden.

Das Licht zeigt auf ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff keine Einwirkung, aber der elektrische Funken wirkt ebenso, wie eine Flamme, man benutzt daher denselben, um ein Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff oder sogen. Knallgas in einem Gefässe zu entzünden, wie im folgenden Kapitel auseinander gesetzt werden wird. Da Wasserstoff (ebenso wie Sauerstoff) durch Platinschwamm verdichtet wird, und zwar unter Temperatur-Erhöhung, und da das Platin durch Kontakt (s. S. 45) wirkt, so kann, wie Döbereiner gezeigt hat, die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff auch durch Platinschwamm hervorgerufen werden. Die Einwirkung des letzteren kann so energisch sein, dass die beiden Gase sich unter Explosion verbinden und der Platinschwamm ins Glühen kommt [42]).

Obgleich gasförmiger Wasserstoff auf viele Körper direkt nicht

---

40) Denkt man sich einen, durch eine Röhre allmählich entweichenden Wasserstoffstrom in mehrere Theile getheilt, so ergibt sich folgendes. Wird der zuerst ausströmende Theil entzündet, d. h. ins Glühen gebracht, so vereinigt er sich in diesem Zustande mit dem Sauerstoff der Luft, wobei aber eine so starke Wärmeentwickelung stattfindet, dass auch der nächste Theil des ausströmenden Wasserstoffs ins Glühen gebracht, also gleichfalls entzündet wird, u. s. w. Auf diese Weise wird der einmal angezündete Wasserstoff zu brennen fortfahren, wenn nur der Zufluss des Gases kontinuirlich stattfindet und die Atmosphäre in der das Brennen vor sich geht, nicht geschlossen ist und Sauerstoff enthält.

41) Die Brennbarkeit des Wasserstoffs lässt sich direkt bei der Zersetzung des Wassers durch Natrium zeigen. In eine Schale mit Wasser geworfen schwimmt das Natrium unter Entwickeln von Wasserstoff, der entzündet werden kann. Die Flamme färbt sich durch die Gegenwart von Natriumdämpfen gelb. Wird Kalium angewandt, so entzündet sich der Wasserstoff von selbst, weil die bei der Zersetzung sich entwickelnde Wärmemenge so bedeutend ist, dass sie zum Entzünden genügt. Die hierbei entstehende Wasserstoffflamme nimmt vom Kalium eine violette Färbung an. Wenn das Natrium nicht auf Wasser, sondern auf eine Säure oder selbst auf eine dicke Lösung von Gummi gebracht wird, so kann es gleichfalls so viel Wärme entwickeln, dass der entweichende Wasserstoff sich entzündet. Solche Versuche müssen mit Vorsicht ausgeführt werden, weil das sich bildende Natriumoxyd herausgeschleudert werden kann; um diesem vorzubeugen, bedeckt man das Gefäss mit einer Glasplatte.

42) Diese Eigenschaft des Platinschwamms benutzt man in dem **sogenannten Wasserstofffeuerzeuge** (Figur 46). Dasselbe besteht aus einem Cylinder oder Glase, in welchem sich ein zur Aufnahme von Zinkstückchen bestimmtes Bleigestell befindet (weil Blei von Schwefelsäure nicht angegriffen wird). Ueber dem Gestelle be-

einwirkt [43]), so findet dennoch, wenn er sich im **Entstehungszustande** befindet, oft eine Einwirkung statt. Nascirender Wasserstoff bildet sich z. B. beim Einwirken von Natriumamalgam auf Wasser; derselbe

---

findet sich eine mit einem Hahne versehene Glasglocke welche in Schwefelsäure taucht. Bei geöffnetem Hahne kommt die Schwefelsäure mit dem Zink in Berührung und entwickelt Wasserstoff, während bei geschlossenem Hahne durch den sich in der Glocke ansammelnden Wasserstoff die Säure zurückgedrängt wird. Auf diese Weise kann man durch Oeffnen und Schliessen des Hahnes nach Belieben die Schwefelsäure auf das Zink einwirken und folglich Wasserstoff sich bilden und ausströmen lassen. Richtet man den ausströmenden Wasserstoff gegen den Platinschwamm, so entzündet er sich, denn das Platin wird glühend, was unter anderem auch davon abhängt, dass der Wasserstoff in den Platinporen mit darin verdichtetem Sauerstoff zusammenkommt und sich mit letzterem unter Erglühen verbindet. Soll der Apparat regelmässig wirken, so muss der Platinschwamm vollkommen rein sein; man schützt ihn am besten durch ein dünnes Blättchen von metallischem Platin, durch welches Staub und andere Beimengungen der Luft fern gehalten werden. Jedenfalls muss der Platinschwamm von Zeit zu Zeit gereinigt werden, wozu einmaliges Aufkochen mit Salpetersäure genügt, in welcher das Platin unlöslich, die Beimengungen jedoch löslich sind. Vermieden wird diese Unbequemlichkeit durch die Konstruktion von Feuerzeugen, in denen der ausströmende Wasserstoff durch den galvanischen Strom, indem beim Öffnen des Hahnes die Zinkplatte eines galvanischen Elements sich in die Flüssigkeit eintaucht und den Strom herstellt, oder den elektrischen Funken entzündet wird.

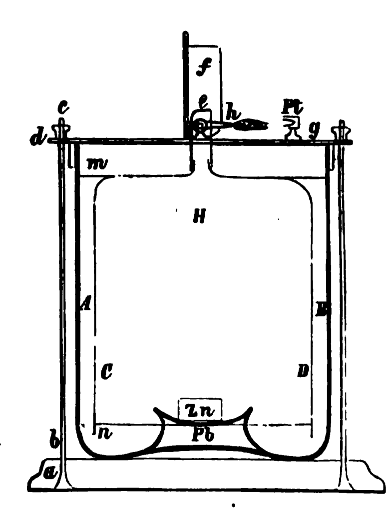


Fig. 46. Schematische Darstellung des Wasserstoff-Feuerzeuges im Durchschnitte: *a* ist das Gestell, *AB* das Glasgefäss, *CD* die innere Glasglocke, die in der Fassung *c* hermetisch befestig ist. Durch die Platte *h* und die Schrauben *bc* sind das Glasgefäss und die Glocke an das Gestell befestigt. Das Niveau *n* der Säure in der Glocke liegt unter dem Niveau *m* ausserhalb derselben, daher strömt beim Oeffnen des Hahnes *e* durch Heben des Deckels *f* der Wasserstoff aus der Spitze *h* gegen den Platinschwamm *g* (1/5 der natürlichen Grösse).

43) Unter denselben Bedingungen, unter denen der Wasserstoff sich mit Sauerstoff vereinigt, kann er sich auch mit Chlor verbinden. Ein Gemisch von Wasserstoff und Chlor explodirt beim Durchschlagen des elektrischen Funkens oder bei Berührung mit einem glühenden Körper, desgleichen auch in Gegenwart von Platinschwamm. Ausserdem erfolgt die Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff schon beim Einwirken des Lichtes. Wenn ein Gemisch gleicher Volume von Wasserstoff und Chlor dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, so erfolgt ihre vollständige Vereinigung unter Explosion. Mit Kohlenstoff vereinigt sich der Wasserstoff nicht direkt, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Einwirken von Hitze oder Druck; wenn aber durch Kohlenelektroden, die nicht weit auseinander stehen (wie beim Erzeugen des elektrischen Lichtes oder des sogen. Volta'schen Bogens) der galvanische Strom auf die Weise durchgeleitet wird, dass ein leuchtender Bogen entsteht, in welchem die Kohlentheilchen von einem Pole zum andern getragen werden, so kann infolge der hierbei sich entwickelnden grossen Hitze die direkte Vereinigung von Kohle und Wasserstoff erfolgen, wobei man ein eigenthümlich riechendes Gas, das Acetylen C^2H^2 erhält.

muss im ersten Momente seiner Entstehung aus der Flüssigkeit einen verdichteten Zustand annehmen [44]). In diesem Zustande besitzt nun der Wasserstoff die Fähigkeit auf Körper einzuwirken, auf welche er im gasförmigen Zustande keine Einwirkung zeigt. Zwischen den beim Einwirken von Platinschwamm stattfindenden Erscheinungen und denen, welche der Wasserstoff im Entstehungszustande hervorruft, offenbar ein inniger Zusammenhang besteht. Im Entstehungszustande verbindet sich der Wasserstoff z. B. mit Aldehyden. Das gewöhnliche Aldehyd ist eine flüchtige, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 21° siedet, in Wasser löslich ist, an der Luft Sauerstoff absorbirt und hierdurch in Essigsäure übergeht (letztere ist im gewöhnlichen Essig enthalten). Wird nun in eine wässrige Aldehydlösung Natriumamalgam geworfen, so verbindet sich der grösste Theil des entstehenden Wasserstoffs mit dem Aldehyd und es entsteht der gewöhnliche Alkohol oder Weingeist. Letzterer ist in Wasser löslich und bildet den wichtigsten Bestandtheil aller geistigen Getränke. In reinem Zustande siedet der Weingeist bei 78°. Der Zusammensetzung des Aldehyds entspricht die Formel — C^2H^4O, der des Weingeistes — C^2H^6O; auf dieselbe Menge Kohlenstoff und Sauerstoff enthält also der Alkohol, im Vergleich zum Aldehyde, mehr Wasserstoff. Besonders zahlreich sind unter den Reaktionen, bei welchen der Wasserstoff im Entstehungszustande wirkt, die der Ersetzung oder **Verdrängung der Metalle durch den Wasserstoff** [45]).

---

44) Es gibt noch eine andere Erklärung für die Leichtigkeit, mit der die Reaktionen im Entstehungszustande vor sich gehen. In der Folge werden wir sehen, dass die Wasserstoffmolekeln aus zwei Atomen H^2 bestehen, dass es aber auch Körper gibt, die in ihrer Molekel nur ein Atom enthalten, wie z. B. das Quecksilber. Es muss daher bei einer jeden Reaktion des gasförmigen Wasserstoffs eine Trennung der die Wasserstoffmolekeln bildenden Atome eintreten. Im Entstehungsmoment nimmt man nun die Existenz freier Wasserstoff-Atome an, die in diesem Zustande besonders energisch einwirken sollen. Diese Hypothese stützt sich nicht auf Thatsachen, während die Vorstellung, dass der Wasserstoff im Entstehungsmomente verdichtet auftritt, natürlicher ist und auch damit übereinstimmt, dass komprimirter Wasserstoff (Anm. 17) Palladium und Silber verdrängt (Brunner, Beketow), also ebenso wie im Entstehungsmomente wirkt.

45) Wenn beim Zufügen von Säure und Zink zu einem Silbersalze Silber reduzirt wird, so lässt sich die Reaktion durch die direkte Wirkung des Zinks ohne die des Wasserstoffs im Entstehungsmomente erklären. Es gibt aber auch Fälle, wo eine solche Erklärung nicht anwendbar ist; so z. B. wird durch nascirenden Wasserstoff der Sauerstoff seinen Stickstoffverbindungen, wenn diese in Lösung sind, leicht entzogen, wobei der Stickstoff in eine Verbindung mit Wasserstoff übergeht. In diesem Falle treffen so zu sagen der Stickstoff und Wasserstoff im Entstehungsmomente zusammen, in welchem sie sich auch vereinigen.

Augenscheinlich setzt der elastisch-gasförmige Zustand des Wasserstoffs seiner Energie eine Grenze und hindert ihn in Verbindungen einzugehen, zu deren Bildung er die Fähigkeit besitzt. Im Entstehungsmomente befindet sich der Wasserstoff nicht im gasförmigen Zustande und zeichnet sich durch seine viel ener-



Wie wir später sehen werden, können die Metalle in vielen Fällen sich gegenseitig ersetzen; ebenso und zuweilen sogar leichter ersetzen die Metalle den Wasserstoff und werden auch selbst von ihm ersetzt. Beispiele solcher Ersetzungen sahen wir bei der Bildung des Wasserstoffs aus Wasser, Schwefelsäure u. a. In allen diesen Fällen wird der Wasserstoff durch die Metalle Natrium, Eisen und Zink verdrängt. Ebenso wie aus dem Wasser, kann der Wasserstoff auch aus vielen seiner Verbindungen durch Metalle verdrängt werden; so z. B. gibt der durch direkte Vereinigung von Wasserstoff mit Chlor entstehende Chlorwasserstoff beim Einwirken vieler Metalle Wasserstoff. Aus den Verbindungen des Wasserstoffs mit Stickstoff wird durch die Metalle Kalium und Natrium gleichfalls der Wasserstoff verdrängt; nur aus den Verbindungen des Wasserstoffs mit Kohlenstoff findet keine Verdrängung desselben durch Metalle statt. Seinerseits kann der Wasserstoff wieder durch Metalle ersetzt werden, besonders leicht geschieht dieses beim Erwärmen und mit solchen Metallen, die selbst den Wasserstoff nicht verdrängen. So z. B. wird beim Glühen in einem Wasserstoff-Strome vielen Metallverbindungen ihr Sauerstoff durch den Wasserstoff entzogen, welcher an die Stelle der Metalle tritt, d. h. sie verdrängt, ebenso wie er in anderen Fällen selbst durch Metalle verdrängt wird. Beim Ueberleiten von Wasserstoff über die zum Glühen erhitzte Verbindung des Kupfers mit Sauerstoff erhält man metallisches Kupfer und Wasser: $CuO + H^2 = Cu + H^2O$. Eine solche doppelte Umsetzung nennt man **Reduktion**, in Bezug auf das Metall, welches aus seiner Sauerstoffverbindung wieder im metallischen Zustande hergestellt wird. Aber nicht alle Metalle können den Wasserstoff aus seinen Sauerstoffverbindungen verdrängen und umgekehrt kann z. B. auch der Wasserstoff nicht alle Metalle, weder Kalium, noch Calcium, noch Aluminium, aus ihren Sauerstoffverbindungen verdrängen. Stellt man die Me-

---

gischere Einwirkung aus Aus dem Begriffe der chemischen Energie lässt sich ein solches Verhalten vollkommen erklären, weil zum Uebergehen in ein Gas eine bestimmte Wärmemenge erforderlich ist und folglich eine bestimmte Menge von Arbeit aufgewandt werden muss. Wenn gasförmiger Wasserstoff entsteht, so sind auch schon die Bedingungen vorhanden, die genügen um demselben Wärme zu übermitteln und ihn in den gasförmigen Zustand überzuführen. Im Entstehungsmomente bleibt augenscheinlich die Wärme, die sonst im gasförmigen Wasserstoffe latent geworden wäre, in den Wasserstoffmolekeln disponibel; letztere befinden sich daher in einem Zustande der Spannung, in welchem sie auf viele Körper einwirken können.

Es sei hier auf den Umstand hingewiesen, (der nach der vorausgegangenen Erklärung leicht zu verstehen sein wird), dass Wasserstoff, der in den Poren einiger Metalle (z. B. von Palladium und Platin) verdichtet ist, auf viele Substanzen reduzirend einwirkt. Ebenso ist es begreiflich, dass Substanzen, die viel Wasserstoff enthalten und ihn leicht abgeben, gleichfalls stark reduzirend einwirken.

talle in folgender Weise neben einander: K, Na, Ca, Al... Fe, Zn, Hg... Cu, Pb, Ag, Au, so werden die zuerst angeführten Metalle zu denen gehören, die dem Wasser den Sauerstoff entziehen, also zu den Metallen, die Wasserstoff verdrängen während als letzte Glieder in der Reihe solche Metalle genannt sind, die, im Gegentheil, durch Wasserstoff reduzirt werden. Die Verwandtschaft dieser letzteren zum Sauerstoff ist also eine geringere, als die des Wasserstoffs, während die Metalle K, Na, Ca, im Vergleich zu Wasserstoff eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen. Dieser Unterschied offenbart sich auch in der Wärmemenge, die sich bei der Vereinigung der Metalle mit Sauerstoff entwickelt: K, Na und die ihnen näher stehenden Metalle zersetzen das Wasser unter Wärme-Entwickelung, während Cu, Ag u. s. w. diese Fähigkeit nicht besitzen, weil sie bei ihrer Vereinigung mit Sauerstoff weniger Wärme entwickeln, als der Wasserstoff bei der Bildung von Wasser. Es wird daher bei der Reduktion dieser Metalle durch Wasserstoff Wärme entwickelt. Bei der Vereinigung von 16 Grammen Sauerstoff mit Kupfer werden 38000 Wärmeeinheiten (Calorien) entwickelt und bei der Vereinigung von 16 Grm. Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser 69000 Cal., während Natrium bei seiner Vereinigung mit 16 Grm. Sauerstoff 100000 Cal. entwickelt. Diese Beispiele zeigen uns, dass direkt und unmittelbar solche chemische Reaktionen vor sich gehen, bei denen Wärme entwickelt wird. Natrium zersetzt Wasser und Wasserstoff reduzirt Kupfer aus dessen Oxyde, weil hier **exothermische Reaktionen** vorliegen, d. h. solche, bei denen Wärme entwickelt wird. Durch Kupfer wird das Wasser nicht zersetzt, weil diese Reaktion unter Wärmeaufnahme vor sich gehen müsste. Reaktionen, bei denen Wärme aufgenommen wird, nennt man **endothermische**; dieselben treten gewöhnlich nicht ein, obgleich sie, wenn Energie von Aussen (durch Elektrizität, verschiedene Wärmequellen) zugeführt wird, gleichfalls vor sich gehen können [46]).

Die Reduktion der Metalle durch Wasserstoff benutzt man zur

46) Einige Zahlen, die hierauf Bezug haben, sind oben in den Anmerkungen 7, 9 und 11 angegeben und besprochen worden. Zu bemerken ist, dass die Einwirkung von Fe oder Zn auf H^2O oder die entgegengesetzte Wirkung von H^2 auf die Oxyde des Eisens oder Zinks umkehrbare Reaktionen sind, die in beiden Richtungen verlaufen, je nachdem der Wasserstoff oder das Wasser aus der Wirkungssphäre entfernt werden und einer dieser Körper in überwiegender Masse zugegen ist. Es tritt hier die **Massenwirkung** zum Vorschein. Die Reaktion $CuO + H^2 = Cu + H^2O$ ist nicht umkehrbar, da die bei derselben in Betracht kommende Verwandtschaft zu verschieden ist; so wird selbst bei einem grossen Ueberschuss von Wasser, soweit bekannt, kein Wasserstoff ausgeschieden. Ausserdem muss bemerkt werden dass unter den Dissoziations-Bedingungen des Wassers Kupfer von demselben nicht oxydirt wird, wahrscheinlich wol deswegen, weil Kupferoxyd selbst die Fähigkeit besitzt sich beim Erhitzen zu zersetzen.



genauen **Bestimmung der Gewichtszusammensetzung des Wassers.** Zu diesem Zwecke glüht man gewöhnlich Kupferoxyd im Wasserstoffstrome und wägt die Menge des hierbei entstehenden Wassers. Die zur Bildung des letztern verbrauchte Sauerstoffmenge ergibt sich aus dem Gewichtsverlust des Kupferoxyds, welches vor und nach dem Versuche gewogen werden muss. Es sind also nur feste Körper zu wägen, was mit grosser Genauigkeit geschehen kann [47]). Die erste Bestimmung dieser Art führten im Jahre 1819 Dulong und Berzelius aus und fanden, dass das Wasser in 100 Gewichtstheilen 88,91 Sauerstoff und 11,09 Wasserstoff oder auf einen Theil Wasserstoff 8,008 Thl. Sauerstoff enthält. Dumas vervollkommnete dieses Verfahren im Jahre 1842 und fand, dass im Wasser 100 Theile

Fig. 47. Der von Dumas zur Bestimmung der Zusammensetzung des Wassers benutzte Apparat. 1/8.

Sauerstoff und 12,515 Th. Wasserstoff enthalten sind, d. h. auf 1 Theil Wasserstoff 7,990 Thle Sauerstoff [48]). Daher wird gewöhnlich angenommen, dass im **Wasser auf einen Gewichtstheil Wasserstoff 8 Gewichtstheile Sauerstoff kommen.** Auf welche Weise

47) Diese Bestimmung kann man in dem auf Seite 66 Fig. 23 beschriebenem Apparate ausführen, wenn man in *D* Kupferoxyd bringt, das Gasometer *A* mit Wasserstoff füllt und in *E* das sich bildende Wasser sammelt.

48) Fig. 47 zeigt den von Dumas benutzten Apparat. Das zur Bestimmung erforderliche reine trockne Kupferoxyd erhielt er durch Glühen von Kupfer unter Luftzutritt. Vom Kupferoxyd nahm Dumas zu jeder Bestimmung so viel, dass er ungefähr 50 Gramm Wasser erhielt. Da das Kupferoxyd vor und nach dem Versuche gewogen und aus der Differenz der in das entstehende Wasser übergangene Sauerstoff bestimmt wurde, so durfte sich beim Glühen des Kupferoxydes ausschliesslich Sauerstoff ausscheiden. Ebenso musste auch der Wasserstoff vollkommen rein sein, ohne jeden Gehalt an Feuchtigkeit oder anderen Beimengungen, die sich im Wasser lösen oder mit dem Kupfer irgend welche Verbindungen geben. In der das Kupferoxyd enthaltenden Kugel *k* durfte keine Luft zurückbleiben, denn sonst hätte sich der durchzuleitende Wasserstoff mit dem Sauerstoff dieser Luft anstatt mit dem des Kupferoxyds vereinigt. Endlich musste zur genauen Bestimmung des entstehenden Wassers die Absorption desselben vollständig sein. Der Wasserstoff wurde in der dreihalsigen Flasche *D* entwickelt, in deren mittleren Hals durch die Trichter *B* und *C* die zum Auflösen des Zinks dienende Schwefelsäure gegossen wurde. In den Röhren *a*, *b* . . . . *h* wurde der Wasserstoff gereinigt, in der Kugel

wir auch Wasser erhalten, die Zusammensetzung desselben bleibt immer ein und dieselbe: ob wir natürlich vorkommendes

---

k kam er mit dem erhitzten Kupferoxyd in Berührung, bildete Wasser und reduzirte das Oxyd zu metallischem Kupfer, in *m* verdichtete sich das gebildete Wasser, dessen Reste in den Röhren *n*, *o* und *p* absorbirt wurden. Durch Wägen der Kugel *k* mit dem Kupferoxyd vor und nach dem Versuche erfuhr man die Menge des zur Bildung des Wassers verbrauchten Sauerstoffs und aus der Gewichtszunahme der Kugel *m* und der Röhren *n*, o und *p* die Menge des entstandenen Wassers. Letztere minus der Menge des verbrauchten Sauerstoffs entsprach natürlich der in das gebildete Wasser übergegangenen Wasserstoff-Menge. Gehen wir zu den Einzelheiten dieses soeben im Allgemeinen beschriebenen Apparates über, so sehen wir, dass aus dem einen Seitenhalse der Flasche *D* ein gebogenes Rohr in den mit Quecksilber gefüllten Cylinder *A* taucht, zum Zweck eine zu grosse Druckzunahme bei rascher Wasserstoff-Entwicklung zu verhindern. Bei bedeutender Zunahme des Druckes würde der Wasserstoff zu schnell durch den Apparat strömen, infolge dessen er nicht genügend gereinigt und das entstehende Wasser nicht vollständig absorbirt werden könnte. Durch den dritten Hals der Flasche *D* wird, wie aus der Figur ersichtlich, der sich entwickelnde Wasserstoff in den Reinigungsapparat geleitet, der aus 8 gebogenen Röhren besteht. Die Röhren *a* und *b* sind mit Glasstückchen gefüllt, die in ersterer mit einer Lösung von Bleinitrat, in letzterer mit Silbernitrat benetzt sind. Das mit Kalilauge gefüllte Rohr *c* hält Säuren zurück, die dem Wasserstoff beigemengt sein können, während durch Bleinitrat Schwefelwasserstoff und durch Silbernitrat Arsenwasserstoff zurückgehalten werden. Die Röhren *d* und *e* enthalten Aetzkalistückchen zur Absorption von Kohlensäure und Feuchtigkeit; zur Entfernung der letzteren dienen auch die Röhren *f* und *g*, die mit Bimsteinstückchen vermengtes Phosphorsäureanhydrid enthalten. Diese beiden Röhren sind ausserdem noch mit einer Kältemischung umgeben. Das Röhrchen *h* enthält gleichfalls eine Wasser absorbirende Substanz und wird vor dem Versuche gewogen, um festzustellen, dass der durch dasselbe streichende Wasserstoff auch wirklich vollkommen trocken ist. Die das Kupferoxyd enthaltende Kugel *k* wird vor dem Versuche längere Zeit getrocknet und mittelst einer Pumpe luftleer gemacht, um das Kupferoxyd in leerem Raume wägen zu können und keine Korrektur auf das Wägen in der Luft anbringen zu müssen. Die Kugel *k* besteht aus schwer schmelzbarem Gase, so dass sie längeres Erhitzen (gegen 20 Stunden) aushalten kann. Die Verbindung zwischen dieser Kugel und den Reinigungsröhren wird erst hergestellt, nachdem der Wasserstoff durch letztere längere Zeit gestrichen und man sich überzeugen konnte, dass der aus *h* kommende Wasserstoff vollkommen rein und trocken war. Nach Herstellung der Verbindung wird der Hahn der Kugel *k* geöffnet und, nachdem dieselbe sich mit Wasserstoff gefüllt, ihr ausgezogenes Ende *l* mit der Kugel *m* mittelst eines Kautschukschlauches verbunden; jetzt erst wird der diesen Kautschuk schliessende Bindfaden entfernt, so dass der Wasserstoff in die Kugel *m* und weiter in die Absorptionsrohren dringen kann. Das Rohr *n* enthält ausgeglühte Potasche-Stückchen, *o* und *p* — Phosporsäureanhydrid oder mit Schwefelsäure benetzte Bimsteinstückchen. Letzteres (*p*) wird zur Kontrole der vollständigen Absorption immer einzeln gewogen. Das Rohr *g* dient nur zum Schutze gegen das Eindringen von Feuchtigkeit aus der äusseren Luft und der mit Schwefelsäure gefüllte Cylinder *E*, durch den der überschüssige Wasserstoff entweicht, zur Beobachtung des Gasstromes. Nachdem man sich überzeugt hat, dass alle Theile des Apparates gut, d. h. hermetisch schliessen und kein Gas durchlassen, wird die Kugel *k* mittelst einer Spirituslampe erhitzt (denn ohne Erhitzen findet keine Reduktion statt) und zwar so lange, bis fast alles Kupferoxyd reduzirt ist; dann wird die Lampe entfernt, den Apparat lässt man im Wasserstoffstrome erkalten, das ausgezogene Ende der Kugel *k* wird zuge-

Wasser nehmen, oder dasselbe künstlich durch Oxydation von Wasserstoff erhalten, oder aus irgend einer seiner Verbindungen ausscheiden oder bei irgend einer doppelten Umsetzung erhalten, immer wird das Wasser, nachdem es gereinigt, auf einen Theil Wasserstoff acht Theile Sauerstoff enthalten. Das Wasser ist eben eine bestimmte chemische Verbindung. Das Knallgas dagegen, aus welchem man Wasser erhalten kann, ist ein einfaches Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff, aus denselben Bestandtheilen zusammengesetzt, wie das Wasser. In dem Knallgase haben die beiden dasselbe bildenden Gase alle ihre Eigenschaften behalten: beide Gase können in beliebiger Menge dem Gemische zugefügt werden, ohne dass die Homogenität desselben gestört wird. Im Wasser dagegen haben sowol der Sauerstoff, als auch der Wasserstoff ihre Grundeigenschaften verloren, weder von dem einen, noch dem anderen kann dem Wasser etwas zugesetzt werden. Man kann wol diese beiden Gase aus dem Wasser zurückerhalten, aber nur unter Zufuhr von Wärme, da bei ihrer Vereinigung zu Wasser Wärme ausgeschieden wurde. Dieses Verhalten des Wassers lässt sich in dem folgenden Satze zusammenfassen: **«Das Wasser ist eine**

---

schmolzen und der darin zurückgebliebene Wasserstoff ausgepumpt, um die Wägung wieder im leeren Raume auszuführen. Da die mit Wasserstoff gefüllten Absorptionsröhren ein geringeres Gewicht haben müssen, als mit Luft gefüllte, so wird nach Entfernung der Kugel *k* durch diese Röhren an Stelle des Wasserstoffs so lange Luft geleitet, bis aus dem Cylinder *E* kein Wasserstoff mehr entweicht. Hierauf werden die Kugel *m* und die Röhren *n* und *o* gewogen und wird durch die erhaltene Gewichtszunahme die Menge des entstandenen Wassers ermittelt. Aus vielen mit diesem Apparate ausgeführten Bestimmungen erhielt Dumas als mittleres Resultat, dass im Wasser auf 10000 Theile Sauerstoff 1253,3 Thl. Wasserstoff enthalten sind. Indem er die Luftmenge in Betracht zog, die in der zum Entwickeln des Wasserstoffs dienenden Schwefelsäure enthalten war, erhielt er als Mittel: 1251,5 und als Grenzzahlen 1247,2 und 1256,2 Thl. Wasserstoff. Auf 1 Theil Wasserstoff kommen folglich 7,9904 Thl. Sauerstoff, wobei der mögliche Fehler auf 1 Thl. Wasserstoff nicht unter $^1/_{250}$ oder 0,03 in der Menge des Sauerstoffs sein kann.

Erdmann und Marchand fanden als Mittel von 8 Bestimmungen, dass im Wasser auf 10000 Theile Sauerstoff 1253 Thl. Wasserstoff enthalten sind; ihre Grenzzahlen waren 1258,5 nnd 1248,7. Es kommen also auf 1 Theil Wasserstoff im Wasser 7,9952 Thl. Sauerstoff, wobei der mögliche Fehler bis zu 0,05 betragen kann, weil bei Annahme der Zahl 1258,5 man für den Sauerstoff 7,944 erhält.

Kayser in Amerika fand (1888), unter Anwendung von Palladiumwasserstoff und Beobachtung verschiedener Vorsichtsmassregeln, um moglichst genaue Resultate zu erlangen, dass das Wasser auf 2 Theile Wasserstoff 15,95 Thl. Sauerstoff enthält.

Einige von den neueren Bestimmungen der Zusammensetzung des Wassers, die wol kaum weniger genau, als die Analysen von Dumas sind, ergaben auf 1 Thl. Wasserstoff immer weniger als 8, im Mittel 7,98 Thl. Sauerstoff. Das Atomgewicht des Sauerstoffs kann daher jetzt = 15,96 angenommen werden. Uebrigens ist diese Zahl nicht vollkommen sicher festgestellt und bei gewöhnlichen Untersuchungen kann man auch heute noch den Sauerstoff O = 16 annehmen.

bestimmte chemische Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff». Wenn man durch das Zeichen des Wasserstoffs H die Gewichtseinheit dieser Substanz und 16 Gewichtstheile Sauerstoff durch O bezeichnet, so erhält man zur Bezeichnung des Wassers die chemische Formel H^2O. Solche Formeln stellt man nur für bestimmte chemische Verbindungen auf und verbindet mit der chemischen Formel eines zusammengesetzten Körpers nicht nur eine ganze Reihe von Begriffen, die durch unsere Vorstellungen über zusammengesetzte chemische Verbindungen bedingt werden, sondern drückt durch die Formel gleichzeitig auch die quantitative Gewichtszusammensetzung der betreffenden Verbindung aus. Ausserdem finden, wie wir später sehen werden, durch die Formel auch die Volum-Verhältnisse der den zusammengesetzten Körper bildenden Gase ihren Ausdruck, so z. B. bezeichnet die Formel des Wassers H^2O, dass in ihm zwei Volumen Wasserstoff und ein Volum Sauerstoff enthalten sind. Endlich drückt die chemische Formel auch die Dampfdichte aus, welche wieder viele Eigenschaften des zusammengesetzten Körpers bedingt und, wie später gezeigt werden wird, auch auf die Mengenverhältnisse der zur Bildung desselben in Reaktion getretenen Körper schliessen lässt. Aus 2 Buchstaben H^2O kann also der Chemiker die ganze Geschichte eines Körpers ersehen. Es ist dies die internationale Sprache der chemischen Formeln, welche der Chemie ihre Einfachheit und Deutlichkeit verleiht und zu der Sicherheit führt, die auf dem Befolgen der Naturgesetze beruht.

Drittes Kapitel.

Der Sauerstoff und seine wichtigsten salzbildenden Verbindungen.

Der Sauerstoff ist in seinen verschiedenartigen Verbindungen das am meisten verbreitete Element der Erdoberfläche [1]). Das Wasser, das den grössten Theil der Erde bedeckt, besteht zum grössten Theile ($^8/_9$ des Gewichts) aus Sauerstoff. Fast alle erdigen Stoffe und Gesteine bestehen aus Verbindungen des Sauerstoffs mit Metallen und Metalloiden. Der Sand besteht hauptsächlich aus Kieselerde, einer Verbindung von (53 pCt.) Sauerstoff mit Silicium: der Thon enthält Wasser, Thonerde (aus Sauerstoff und Aluminium bestehend) und

1) Was das Innere der Erde anbetrifft, so enthält dasselbe im Vergleich zur Oberfläche viel weniger Sauerstoffverbindungen (so weit sich aus der Gesammtheit unserer Kenntnisse über die Entstehung der Erde, über ihre Dichte, die Natur der Meteorsteine u. s. w. schliessen lässt, wie ich dies im IV. Kapitel meines Buches: «Die Erdöl-Industrie» (1877) bei der Erörterung der Frage über die Entstehung des Erdöls entwickelt habe).



Kieselerde. In den Erden und Gesteinen kann man bis zu $^1/_3$ ihres Gewichtes Sauerstoff rechnen; die Bestandtheile der Pflanzen und Thiere weisen gleichfalls einen reichen Gehalt an Sauerstoff auf. Abgesehen vom Wasser enthalten die Pflanzen bis zu 40 und die Thiere bis zu 20 Gewichtsprocenten Sauerstoff. In ihrer Gesammtheit bilden die Sauerstoffverbindungen dem Gewichte nach ungefähr die Hälfte aller festen und flüssigen Körper der Erdoberfläche. Ausserdem bildet der Sauerstoff im freien Zustande zusammen mit Stickstoff die Luft, die ihrer Masse nach ungefähr zu $^1/_4$ und ihrem Volume nach ungefähr zu $^1/_5$ aus Sauerstoff besteht.

Seiner grossen Verbreitung wegen spielt der Sauerstoff in der Natur eine sehr wichtige Rolle; durch ihn werden viele der vor unsern Augen stattfindenden Erscheinungen bedingt. Die **Thiere athmen** Luft ein, nur um den darin enthaltenen **Sauerstoff** durch ihre Athmungsorgane (Lungen, Kiemen, Trachäen u. s. w.) aufzunehmen. Der Sauerstoff der Luft (oder des Wassers, in dem er gelöst ist) dringt durch die Athmungsorgane ins Blut in welchem er durch die Blutkörperchen zurückgehalten und allen Körpertheilen zugeführt wird, um an den im Körper vor sich gehenden chemischen Prozessen hauptsächlich durch Entziehung von Kohlenstoff und Umbildung des letzteren in Kohlensäure theilzunehmen. Der grösste Theil des entstehenden Kohlensäuregases geht ins Blut über, wird darin gelöst und dann durch die Lungen beim Athmen ausgeschieden, während gleichzeitig Sauerstoff absorbirt wird. Beim Athmen wird also Kohlensäure (und Wasser) ausgeschieden und Sauerstoff absorbirt, wobei das dunkle venöse Blut in rothes, arterielles übergeht. Das Aufhören dieses Vorganges hat den Tod zur Folge, weil dann die chemischen Prozesse, die Erwärmung und alle die Arbeit, welche der Sauerstoff bedingt, nicht weiter gehen können. Aus demselben Grunde tritt im luftleeren Raume und in Gasen, die keinen Sauerstoff enthalten, Erstickung und Tod ein. Wird ein Thier in reinen Sauerstoff gebracht, so werden anfangs alle seine Bewegungen sehr energisch und es lässt sich eine allgemeine Belebung beobachten, doch bald tritt Erschöpfung ein und es kann der Tod erfolgen. Der mit der Luft eingeathmete Sauerstoff ist mit 4 Volumen nicht absorbirbaren Stickstoffs verdünnt, es wird also vom Blute verhältnissmässig wenig Sauerstoff aufgenommen, während beim Einathmen von reinem Sauerstoff eine zu grosse Menge desselben ins Blut kommt, infolge dessen die Veränderungen in allen Theilen des Organismus so schnell vor sich gehen, dass Zerstörung stattfindet. Reinen Sauerstoff lässt man eine kurze Zeit lang bei manchen Krankheiten der Athmungsorgane einathmen[2]).

2) Beim Athmen wirkt augenscheinlich der Partialdruck des Sauerstoffs (s. Kap. 2), wie dieses mit besonderer Deutlichkeit aus den Untersuchungen von



Die Verbrennung organischer Stoffe, d. h. der Stoffe, welche die Bestandtheile der Pflanzen und Thiere bilden, geht ebenso vor sich wie die vieler unorganischen Stoffe z. B. des Schwefels, Phosphors, Eisens u. a., über deren Vereinigung mit Sauerstoff in der Einleitung gesprochen wurde. Auch das Faulen, Verwesen und ähnliche überall vor sich gehende Veränderungen werden meistens durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft bedingt, der hierbei aus dem freien Zustand in Verbindungen übergeht. Der grösste Theil der Sauerstoffverbindungen ist, ebenso wie das Wasser, sehr beständig und der Sauerstoff kann aus denselben unter den gewöhnlichen in der Natur vorkommenden Bedingungen nicht zurück erhalten werden. Da die soeben beschriebenen Prozesse überall vor sich gehen, so wäre zu erwarten, dass die Sauerstoffmenge in der Luft allmählich und zwar ziemlich schnell abnehmen müsste. Dieses findet in der That dann statt, wenn Verbrennungs- und Athmungsprozesse in geschlossenen Räumen vor sich gehen. Thiere ersticken in einem geschlossenen Raume, weil sie den darin enthaltenen Sauerstoff verbrauchen und zum Athmen untaugliche Luft zurücklassen. Ebenso hört unter solchen Bedingungen auch jede Verbrennung allmählich auf, was durch den folgenden einfachen Versuch gezeigt werden kann. Man bringt in ein Glasgefäss einen brennenden Körper z. B. Schwefel und schliesst dann das Gefäss, damit die äussere Luft nicht eindringe. Der Schwefel wird dann noch so lange brennen, bis der freie Sauerstoff im Gefäss verbraucht ist, und darauf erlöschen. Damit Verbrennung und Athmung regelmässig vor sich gehen, muss folglich beständig neue, frische Luft zugeführt werden. In unsern Wohnungen geschieht dies durch eine Menge von feinen Oeffnungen iu den porösen Wänden,

---

Paul Bert hervorgeht. Derselbe zeigte, dass unter dem Drucke von $^1/_5$ Atmosphäre in reinem Sauerstoff Thiere und Menschen leben können, weil sie sich dabei unter den normalen Bedingungen des Sauerstoff-Partialdruckes befinden, dass aber bei $^1/_5$ Atmosphären-Druck in der Luft das Leben unmöglich wird und sogar schon $^1/_3$ Atmosphäre-Druck nur kurze Zeit ertragen werden kann, weil dann der Partialdruck des Sauerstoffs bis auf $^1/_{25}$ respektive $^1/_{15}$ Atmosphäre sinkt. Das Athmen wird also unter diesen Bedingungen nicht infolge des mechanischen Einflusses des verringerten Druckes, sondern des zu geringen Sauerstoff-Partialdruckes unmöglich. Es ist dieses durch viele Versuche von Paul Bert aufgeklärt worden, der dieselben theilweise an sich selbst ausgeführt hat. Auf diese Weise erklärt sich auch, unter anderem, das Unbehagen das man beim Besteigen hoher Berge und bei Luftschifffahrten empfindet, wenn man eine Höhe von über 8 Kilometer erreicht, wo der Druck unter 250 mm sinkt. (Kap. 2. Anm. 23). Der Aufenthalt auf grossen Höhen ebenso wie unter Wasser ist nur unter Benutzung einer künstlichen Atmosphäre möglich. Die bei einigen Krankheiten angewandten Heilmethoden mittelst komprimirter oder verdünnter Luft beruhen theilweise auf einer mechanischen Wirkung der Druckänderung, theilweise auf der Veränderung des Partialdruckes des einzuathmenden Sauerstoffs.



durch Fenster, Ventilatoren und durch den beim Heizen der Oefen entstehenden Zug.

In der Luft der gesammten Erdoberfläche findet jedoch wol kaum eine Abnahme der Sauerstoffmenge statt, weil in der Natur auch viele Prozesse vor sich gehen, bei denen der Vorrath an freiem Sauerstoff in der Luft wieder erneuert wird. Die **Pflanzen** sind es, die durch ihre Blätter am Tage unter der Einwirkung des Lichtes freien **Sauerstoff ausscheiden** [3]) und auf diese Weise den durch das Athmen der Thiere und durch das Verbrennen (von Holz, Kohle u. s. w.) entstehenden Verlust an Sauerstoff wieder ersetzen. Bringt man in eine mit kohlensäurehaltigem Wasser gefüllte Glasglocke Pflanzenblätter und setzt dieselbe der Einwirkung des Sonnenlichtes aus, so absorbiren die Blätter die Kohlensäure und scheiden Sauerstoff aus, welcher sich in ihnen aus der Kohlensäure entwickelt und allmählich in der Glasglocke ansammelt. Dieser Versuch ist zuerst von Priestley zu Ende des vorigen Jahrhunderts ausgeführt worden. Die Pflanzen liefern also nicht nur die für die Thiere erforderlichen Nahrungsmittel, sondern ersetzen auch den verbrauchten Sauerstoff der Luft. Während der langen Lebensperiode der Erde hat sich zwischen den Prozessen, bei welchen Sauerstoff absorbirt und denen, bei welchen derselbe entwickelt wird, ein gewisses Gleichgewicht hergestellt, so dass in der Gesammtmasse der atmosphärischen Luft immer eine bestimmte Menge Sauerstoff erhalten bleibt [4]).

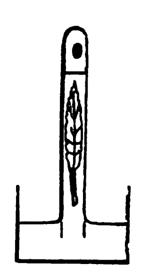


Fig. 48. Ausscheidung von Sauerstoff durch Pflanzenblätter. Die Blätter bringt man in eine Schale mit kohlensäurehaltigem Wasser, stülpt einen mit demselben Wasser gefüllten Cylinder darüber und setzt das Ganze der Einwirkung des Sonnenlichtes aus. Der sich entwickelnde Sauerstoff sammelt sich im Cylinder an. $^1/_{10}$.

Im freien Zustande kann der Sauerstoff auf die eine oder andere Weise aus allen den Stoffen gewonnen werden, in denen er enthalten ist. Zu diesem Zwecke führt man z. B. den Sauerstoff vieler Körper

3) Während der Nacht, wenn keine Aufnahme von Energie, zur Zersetzung der Kohlensäure in freien Sauerstoff und Kohlenstoff, stattfindet — athmen die Pflanzen, ebenso wie die Thiere, unter Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlensäure. Dieser Prozess geht neben dem ihm entgegengesetzten auch am Tage vor sich, ist aber viel schwächer als der letztere (Sauerstoff entwickelnde).

4) Der Flächeninhalt der Erde beträgt (ungefähr) 510 Millionen Quadrat-Kilometer, während das Gewicht der Luftmasse (bei einem Drucke von 760 mm.) über jedem Quadrat-Kilometer ungefähr $10^1/_3$ Millionen Tons (eine Tonne = 1000 Kilogrammen oder etwa 61 Pud) beträgt; das Gewicht der ganzen Atmosphäre ist folglich ungefähr 5100 Millionen-Millionen ($= 51 \times 10^{14}$) Tons und das des in der Erdatmosphäre enthaltenen freien Sauerstoffs ungefähr 2×10^{15} Tons. Die unabsehbare Reihe von Prozessen, bei welchen Sauerstoff absorbirt wird, kompensirt sich durch die Entwickelung von Sauerstoff in den Pflanzen. Nimmt man an, dass jährlich auf 100 Millionen Quadrat-Kilometern Land (im Wasser geht derselbe Prozess vor sich), (auf den Hektar oder $^1/_{100}$ Quadratkilom. zu 10 Tons Wurzeln, Blätter, Stämme u. s. w. gerechnet), 100.000 Tons Pflanzensubstanz mit einem Gehalt von 40 pCt. Kohlenstoff aus der Kohlensäure der Luft entstehen, so ergibt sich, dass

zuerst in Wasser über, aus dem er dann, wie wir gesehen, leicht auszuscheiden ist [5]).

Aus der Luft, die ein Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff ist, kann letzterer nicht unmittelbar entfernt werden, weil er mit keinem Stoffe auf eine direkte und leichte Weise in Vereinigung gebracht werden kann. Mit den Körpern aber, mit denen sich der Stickstoff direkt vereinigt (z. B. mit Bor, Titan), verbindet sich gleichzeitig auch der Sauerstoff [6]). Dennoch lässt sich der Sauerstoff auch aus der Luft gewinnen, und zwar dadurch, dass man ihn zuerst mit einer Substanz in Verbindung bringt, die später leicht in der Weise zersetzt werden kann (z. B. durch Erhitzen), dass der absorbirte Sauerstoff wieder ausgeschieden wird. Man benutzt also umkehrbare Reaktionen. So z. B kann der Sauerstoff der Luft das Schwefligsäuregas oder das Schwefeldioxyd SO^2 (wenn das Gas über glühenden Platinschwamm geleitet wird) oxydiren und Schwefelsäureanhydrid oder Schwefeltrioxyd SO^3 bilden; letzteres ist eine feste flüchtige Substanz, die sich leicht von Stickstoff und SO^2 trennen lässt und die beim Glühen wieder in Sauerstoff und Schwefeldioxyd zerfällt. Aus dem Gemisch dieser beiden letzteren Gase lässt sich das Schwefeldioxyd durch Aetznatron oder Kalk

---

die Landpflanzen im Jahre gegen 100.000 Tons Sauerstoff entwickeln, was aber nur einen ganz unbedeutenden Theil der Gesammtsauerstoffmenge der Luft ausmacht.

5) Aus dem Wasser lässt sich der Sauerstoff auf zweierlei Weise darstellen: entweder durch Zersetzen des Wassers in seine Bestandtheile, z. B. durch Einwirken des galvanischen Stromes (s. Kap. 2) oder durch Entziehen von Wasserstoff. Wir sahen aber bereits, dass der Wasserstoff sich nur mit sehr wenigen Körpern und unter besonderen Umständen verbindet, während der Sauerstoff, wie wir sehen werden, fast mit allen Körpern in Verbindung treten kann. Nur das gasförmige Chlor und besonders das Fluor können Wasser zersetzen, indem sie sich mit dem Wasserstoff, nicht aber mit dem Sauerstoff verbinden. Chlor löst sich in Wasser und wenn man eine solche Lösung oder sogen. Chlorwasser in einen Kolben giesst und letzteren über einer gleichfalls mit Chlorwasser gefüllten Schale umstürzt, so kann man mittelst dieser Vorrichtung den Sauerstoff des Wassers gewinnen. Bei Zimmertemperatur und im Dunkeln wirkt das Chlorgas nicht oder nur sehr schwach auf Wasser ein, aber im direkten Sonnenlichte zersetzt es das Wasser unter Entwickelung von Sauerstoff und vereinigt sich selbst mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoff, das sich im Wasser auflöst, während der frei gewordene Sauerstoff aus der Flüssigkeit entweicht. Der auf diese Weise gewonnene Sauerstoff enthält nur eine geringe Beimengung von Chlor, das sich leicht durch Kalilauge entfernen lässt, wenn man das Gas durch dieselbe leitet.

6) Auch der Unterschied in den physikalischen Eigenschaften beider Gase lässt sich hier nicht verwenden, weil diese Eigenschaften einander zu ähnlich sind. Die Dichte des Sauerstoffs z. B. ist 16 mal und die des Stickstoffs 14 mal grösser, als die des Wasserstoffs, folglich ist auch der Zeitunterschied beim Durchgehen dieser beiden Gase durch poröse Körper zu unbedeutend, als dass er zu einer Trennung derselben benutzt werden könnte.

Graham gelang es den Sauerstoffgehalt der Luft dadurch zu vergrössern, dass er Luft durch Kautschuk diffundiren liess. Es geschieht dies auf folgende Weise.

entfernen und auf diese Weise reiner Sauerstoff erhalten. In grossem Maasstabe wird. wie wir weiter unten sehen werden, auf den Fabriken das Schwefeldioxyd in das Hydrat des Trioxyds oder die Schwefelsäure H^2SO^4 verwandelt. Lässt man Schwefelsäure auf glühend gemachte Steine tropfen, so erhält man Wasser,

---

Ein gewöhnliches Kautschukkissen *E* (Fig. 49) wird hermetisch mit einer Luftpumpe oder, noch besser, mit einem Quecksilberaspirator (oder einer Sprengelschen Pumpe, die auf der Figur mit den Buchstaben *ABC* bezeichnet ist) verbunden und aus dem Kissen die Luft ausgepumpt. Ist dieses geschehen, was daran zu sehen ist, dass das Quecksilber in fast ununterbrochenem Strome ausfliesst und auf der Barometerhöhe (um 1—2 Millim. niedriger) stehen bleibt, so lässt sich beobachten, wie durch den Kautschuk allmählich Gas eindringt, denn im abfliessenden Quecksilber erscheinen Luftbläschen. Durch Eingiessen von Quecksilber in *A* und mittelst des Quetschhahnes *C* lässt sich nun das Ausfliessen des Quecksilbers so reguliren, dass im Kissen fortwährend ein geringer Druck unterhalten und ein Theil der eindringenden Luft durch das Quecksilber fortgeführt wird. Diese Luft, die sich in dem Cylinder *R* angesammelt hatte, erwies sich als aus ungefähr 42 Volum Sauerstoff, 57 Volum Stickstoff und 1 Vol. Kohlensäure bestehend, während in 100 Volum Luft nur 21 Volum Sauerstoff enthalten sind. Durch einen Quadratmeter Kautschuk (von gewöhnlicher Dicke) diffundirten in einer Stunde etwa 45 Kubikcentimeter Luft von der angeführten Zusammensetzung. Dass Kautschuk für Gase durchlässig ist, lässt sich übrigens auch an den als Kinderspielzeug dienenden Kautschukballons, die mit Leuchtgas gefüllt sind, beobachten. Nach ein, zwei Tagen schrumpfen diese Ballons zusammen, nicht weil sie Oeffnungen enthalten, sondern weil durch den Kautschuk Luft eindringt, während das in ihnen eingeschlossene leichtere Gas ausströmt. Die Diffusions-Geschwindigkeit der Gase hängt nicht von der Dichtigkeit derselben ab, wie Mitchell und Graham gezeigt haben, und kann folglich auch nicht durch das Vorhandensein von feinen Oeffnungen bedingt werden. Die Erscheinung lässt sich vielmehr mit der Dialyse, d. h. dem Diffundiren von Flüssigkeiten durch kolloïdale Membranen vergleichen. Gleiche Volume von Gasen diffundiren durch Kautschuk in Zeiten, die sich folgendermaassen zu einander verhalten: Kohlensäuregas 100, Wasserstoff 247, Sauerstoff 532, Sumpfgas 633, Kohlenoxyd 1220, Stickstoff 1358. Stickstoff diffundirt folglich langsamer, als Sauerstoff; am schnellsten diffundirt Kohlensäuregas. In derselben Zeit, in der 1 Volum Stickstoff diffundirt, diffundiren 2,556 Volume Sauerstoff und 13,585 Volume Kohlensäuregas. Durch Multiplikation dieser Geschwindigkeiten mit dem Gehalte der Gase in der Luft, erhält man Zahlen,



Fig. 49. Apparat, den Graham benutzte, um zu zeigen, dass Sauerstoff durch Kautschuk schneller durchgeht als Stickstoff. 1/18.

Schwefeldioxyd und Sauerstoff: $H^2O + SO^2 + O$. Durch Ueberleiten dieses Gemisches über Kalk isolirt man den Sauerstoff. Die Bildung des Sauerstoffes aus dem rothen Quecksilberoxyd, das direkt aus Quecksilber und dem Sauerstoff der Luft entsteht, ist gleichfalls eine umkehrbare Reaktion, welche zur Darstellung des Sauerstoffs aus der Luft benutzt werden kann. Leitet man durch eine mit Baryumoxyd gefüllte, bis zur Rothgluth erhitzte Röhre trockene Luft, so verbindet sich der Sauerstoff derselben mit dem Oxyde BaO zu dem sogen. Baryumhyperoxyde BaO^2, das bei stärkerem Glühen den absorbirten Sauerstoff wieder ausscheidet und in das ursprüngliche Baryumoxyd übergeht [7]).

die zu einander fast in demselben Verhältniss stehen, wie die Gasvolume, die aus der Luft durch Kautschuk dringen. Würde mit der durch den Kautschuk diffundirten Luft die Dialyse wiederholt werden, so würde man ein Gemisch mit einem Gehalt von 65 pCt Sauerstoff erhalten. Es ist anzunehmen, dass hier die Erscheinung der Dialyse in einer Absorption oder Okklusion (s. Kapitel 2) der Gase durch den Kautschuk und darauf folgendem Ausscheiden der zuerst gelösten Gase in den leeren Raum besteht. Kautschuk besitzt in der That die Fähigkeit Gase zu absorbiren, namentlich absorbirt er viel Kohlensäuregas und zwar ein dem seinen gleiches Volum; dieses lässt sich mit der Absorptions-Fähigkeit der Metalle für Gase (besonders bei erhöhter Temperatur) vergleichen (s. das vorhergehende Kapitel). Die soeben beschriebene Methode der Trennung der Luftbestandtheile nannte Graham **Atmolyse**.

7) Die Darstellung des Sauerstoffs nach dieser von *Boussingault* angegebenen Methode — geschieht in einer Porzellanröhre, die man mit Baryumoxyd (erhältlich durch Erhitzen von vorher getrocknetem Baryumnitrat) füllt und in einem Ofen zum Glühen bringt. Das eine hervorragende Ende der Röhre verbindet man mittelst eines Glasrohres mit einem Gasometer in der Weise, dass man Luft durchleiten kann. Die Luft wird vorher durch Kalilauge, zur Entfernung der darin enthaltenen Kohlensäure, geleitet und dann sorgfältig getrocknet (weil das Hydrat BaH^2O^2 kein Hyperoxyd gibt). Bei **dunkler Rothgluth** absorbirt das Baryumoxyd aus der Luft Sauerstoff, so dass dann aus der Röhre fast nur Stickstoff entweicht. Ist die Absorption beendigt, so streicht durch die Röhre unveränderte Luft, was man daran erkennt, dass ein hineingehaltener, brennender Körper zu brennen fortfährt. Bei der Umwandlung des Baryumoxydes in das Hyperoxyd wird auf 11 Th. des Oxyds etwa 1 Theil (dem Gewichte nach) Sauerstoff absorbirt. Um denselben wieder auszutreiben, schliesst man das eine Ende der Röhre, stellt in das andere mittelst eines Propfens ein Glasrohr ein und verstärkt das Feuer im Ofen bis zur **hellen Rothgluth**. Bei dieser Temperatur scheidet das Baryumhyperoxyd allen Sauerstoff aus, den es bei dunkler Rothgluth absorbirt hatte, d. h. 12 Theile des Hyperoxydes geben ungefähr 1 Theil Sauerstoff, dem Gewichte nach. Nach dem Ausscheiden des Sauerstoffs bleibt dasselbe Baryumoxyd zurück, das ursprünglich genommen worden war, so dass man von neuem über dasselbe Luft leiten und auf diese Weise die Darstellung von Sauerstoff aus der Luft mittelst ein und derselben Menge BaO mehrere mal wiederholen kann. Wenn alle nothwendigen Vorsichtsmaassregeln in Bezug auf Temperatur-Erhöhung und Fernhalten von Feuchtigkeit und Kohlensäure aus der zugeführten Luft beobachtet werden, so gelingt es nach dieser Methode aus ein und derselben Menge Baryumoxyd über hundert Mal Sauerstoff zu erhalten. Widrigenfalls verdirbt das Oxyd ziemlich schnell.

Da beim Verbrennen verschiedener Körper in Sauerstoff hohe Temperaturen entstehen und ein starkes Licht erhalten wird, infolge dessen dieses Gas wichtige tech-

Besonders leicht erhält man aber den Sauerstoff aus verschiedenen zusammengesetzten, wenig beständigen Sauerstoffverbindungen, zu deren Uebersicht wir jetzt übergehen. Viele dieser Sauerstoff gebenden Verbindungen zersetzen sich nach Reaktionen, die zu den umkehrbaren [8]) gehören, andere (z. B. das Berthollet'sche Salz) können nur auf indirekten Wegen (s. Einleitung) dargestellt werden.

1) **Die Sauerstoffverbindungen** einiger, namentlich der sog. **edlen Metalle,** Quecksilber, Silber, Gold und Platin, bleiben, wenn sie einmal dargestellt sind, bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Sauerstoff in Verbindung, verlieren aber denselben, wenn sie erhitzt werden. Diese Verbindungen sind feste, gewöhnlich pulverförmige, unschmelzbare Körper, die beim Erwärmen leicht in Metall und Sauerstoff zerfallen. So zersetzt sich z. B. das öfters erwähnte rothe Quecksilberoxyd. Priestley erhielt im Jahre 1774 durch Erhitzen dieses Oxyds mittelst eines Brennglases zum ersten Male reinen Sauerstoff und zeigte, dass sich dieses Gas von der Luft durch die charakteristische Eigenschaft, das Brennen mit «besonderer Kraft» zu unterhalten, scharf unterscheide. Priestley nannte den Sauerstoff daher dephlogistisirte Luft.

2) Bei mehr oder weniger starkem Erhitzen (wie auch beim Einwirken vieler Säuren) wird Sauerstoff von den sogenannten **Hyperoxyden** ausgeschieden [9]). Die Hyperoxyde enthalten gewöhn-

---

nische Anwendung finden kann, so bildet die Darstellung desselben unmittelbar aus der Luft auf technischem Wege eine Aufgabe, an deren Lösung auch jetzt noch viele Forscher arbeiten. Am anwendbarsten ist die Methode von *Tessié du Motay*, die darauf beruht, dass ein Gemisch aus gleichen Gewichtstheilen Manganhyperoxyd und Aetznatron bei schwacher Rothgluth (gegen 350°) aus der Luft Sauerstoff absorbirt und Wasser auscheidet, entsprechend der Gleichung: $MnO^2 + 2NaHO + O = Na^2MnO^4 + H^2O$, und dass beim Ueberleiten von überhitztem Wasserdampfe über das erhaltene Produkt bei ungefähr 450° wieder Manganhyperoxyd und Aetznatron entstehen, indem der vorhin absorbirte Sauerstoff wieder ausgeschieden wird: $Na^2MnO^4 + H^2O = MnO^2 + 2NaHO + O$. Auf diese Weise kann die Gewinnung von Sauerstoff aus ein und demselben Gemisch durch abwechselndes Ueberleiten von Luft und Wasserdampf unzählige Mal wiederholt werden. In diesem Falle ist folglich zur Darstellung des Sauerstoffs aus der Luft nur Brennmaterial nöthig, wobei zu beobachten ist, dass das Zuleiten von Luft und Wasserdämpfen richtig regulirt werden muss.

8) Umkehrbar ist sogar die Zersetzungs-Reaktion des Mangandioxyds, weil aus dem Manganoxydule, das durch Ausscheiden von Sauerstoff aus dem Dioxyde entsteht, letzteres wieder zurückerhalten werden kann (Kap. 11, Anm. 6). Die Verbindungen der Chromsäure, welche das Trioxyd CrO^3 enthalten, bilden unter Ausscheidung von Sauerstoff Chromoxyd Cr^2O^3, das umgekehrt beim Glühen mit Alkalien an der Luft wieder chromsaure Salze bildet.

9) Wie wir später sehen werden, müssen als wahre Hyperoxyde nur solche Körper angesehen werden, die dem Baryumhyperoxyde ähnlich sind (und Wasserstoffhyperoxyd bilden können), während die Verbinduugen MnO^2, PbO^2 und ähnliche von den Hyperoxyden zu unterscheiden sind und daher passender Dioxyde genannt werden (mit Säuren geben die Dioxyde kein Wasserstoffhyperoxyd, wol aber scheiden sie mit Salzsäure Chlor aus).



lich mit viel Sauerstoff verbundene Metalle und bilden die höchsten Oxydationsstufen solcher Metalle, welche meistens mehrere Oxyde oder Verbindungen mit Sauerstoff geben. Die niederen Oxydationsstufen, die weniger Sauerstoff enthalten, sind meistens Substanzen, die mit Säuren, z. B. Schwefelsäure leicht in Reaktion treten. Diese niederen Oxyde oder Sauerstoffverbindungen der Metalle nennt man Basen. Die Hyperoxyde enthalten mehr Sauerstoff, als die demselben Metall entsprechenden Basen. So z. B. enthält das Bleioxyd in 100 Theilen 7,1 Thl. Sauerstoff, dasselbe ist eine Base, während das Bleihyperoxyd in 100 Theilen 13,3 Thl. Sauerstoff enthält. Das **Manganhyperoxyd**, eine feste, schwere, dunkel gefärbte Substanz, die in der Natur vorkommt, wird unter dem Namen Braunstein (Pyrolusit der Mineralogen) in der Technik benutzt. Bei mehr oder weniger starkem Erhitzen scheiden die Hyperoxyde nicht ihren ganzen Sauerstoff, sondern nur einen Theil desselben aus und gehen in niedere oder basische Sauerstoffververbindungen über. Das Bleihyperoxyd gibt beim Glühen Sauerstoff und Bleioxyd. Während diese Zersetzung ziemlich leicht, schon durch Erwärmen in einem Glasgefäss, ausgeführt werden kann, gibt das Manganhyperoxyd seinen Sauerstoff nur bei starker Rothgluth ab; die Zersetzung muss daher in eisernen oder anderen metallenen oder irdenen Gefässen ausgeführt werden. Auf diese Weise wurde der Sauerstoff früher dargestellt. Das Manganhyperoxyd gibt beim Glühen nur ein Drittel seines Sauerstoffs ab (entsprechend der Gleichung: $3MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2$), zwei Drittel bleiben in dem festen Rückstande. Ausserdem geben die Metall-

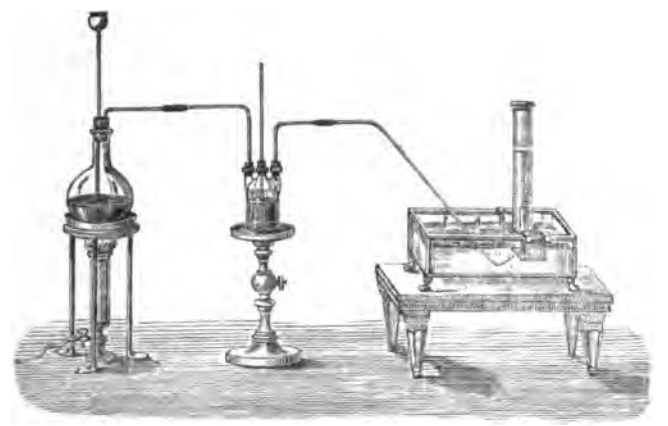


Fig. 50. Darstellung von Sauerstoff aus Manganhyperoxyd durch Einwirkung von Schwefelsäure. Das sich im Kolben entwickelnde Gas leitet man durch Kalilauge, die sich in einer Woulf'schen Flasche befindet.

hyperoxyde ihren Sauerstoff auch beim Erwärmen mit Schwefelsäure ab. Hierbei wird soviel Sauerstoff ausgeschieden, dass aus dem

Hyperoxyde die Base entsteht, welche mit der Schwefelsäure in Reaktion tritt und einen neuen zusammengesetzten Körper (ein Salz) bildet. Baryumhyperoxyd gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäure Sauerstoff und ein Oxyd, das mit der Säure eine Verbindung, das schwefelsaure Baryum, bildet ($BaO^2 + H^2SO^4 = BaSO^4 + H^2O + O$). Die Reaktion, die gewöhnlich leichter verläuft, als die Zersetzung des Hyperoxyds einfach durch Erhitzen, führt man in der Weise aus, dass man z. B. zerkleinertes Manganhyperoxyd mit Schwefelsäure in einem Kolben erhitzt, welcher durch ein Gasleitungsrohr, wie aus der Figur 50 ersichtlich, mit einer Kalilauge enthaltenden Woulf'schen Flasche verbunden ist, um dem sich ausscheidenden Sauerstoff beigemengtes Kohlensäuregas und Chlor zurückzuhalten. Das Aufsammeln des Sauerstoffs beginnt man erst dann, wenn ein glimmender Holzspan, den man vor die Oeffnung des aus der Woulf'schen Flasche führenden Rohres hält, sich entzündet. Beim Zersetzen des Manganhyperoxydes durch Schwefelsäure scheidet sich, nicht wie beim Erhitzen nur $^1/_3$, sondern die Hälfte des darin enthaltenen Sauerstoffs aus ($MnO^2 + H^2SO^4 = MnSO^4 + H^2O + O$). Aus 50 Grammen Hyperoxyd erhält man durch Schwefelsäure $7^1/_5$ Grm. oder $5^1/_2$ Liter Sauerstoff[10]; beim Erhitzen gewöhnlich nur $3^1/_2$ Liter. Zu Lavoisier's Zeiten stellten die Chemiker den Sauerstoff aus dem in der Natur vorkommenden Manganhyperoxyde dar; heute bedient man sich bequemerer Methoden.

3) Als Material zur Gewinnung von Sauerstoff benutzt man ferner **Säuren** und **Salze**, die viel Sauerstoff enthalten und die durch vollständige oder theilweise Abgabe desselben in andere, schwerer zersetzbare Verbindungen (oder niedere Oxydationsprodukte) übergehen können. Diese Säuren und Salze geben (ähnlich den Hyperoxyden) ihren Sauerstoff entweder schon beim Erhitzen allein oder nur beim Erhitzen mit andern Substanzen ab; letzteres ist namentlich der Fall, wenn das zurückbleibende Produkt leicht z. B. mit Schwefelsäure in Reaktion treten und eine beständige (schwer zersetzbare) Verbindung bilden kann. Als Beispiel einer Säure, die durch Erhitzen allein zersetzt wird, kann die Schwefelsäure angeführt werden; bei Rothgluth zerfällt sie in Wasser, Schwefeldioxyd und Sauerstoff[11] Durch Glühen von Salpeter wurde der Sauerstoff im

10) Die Darstellung des Sauerstoffs aus dem Mangandioxyde mit Schwefelsäure ist im Jahre 1785 von Scheele angegeben worden.

11) Sauerstoffreiche Säuren, namentlich wenn ihnen niedere (basische Oxyde) entsprechen, entwickeln Sauerstoff entweder direkt bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen, oder beim Einwirken von Schwefelsäure, z. B. Eisensäure, Salpeter-, Uebermangan-, Chrom-, Ueberchlorsäure u. a. Die Salze der Chromsäure, z. B. das doppeltchromsaure Kalium $K^2Cr^2O^7$, geben mit Schwefelsäure Sauerstoff, indem zuerst schwefelsaures Kalium entsteht, während die frei werdende Chromsäure das schwefelsaure Salz des entsprechenden niederen Oxydes Cr^2O^3 bildet.



Jahre 1772 von Priestley und etwas später von Scheele dargestellt. Das beste Beispiel der Darstellung von Sauerstoff durch Glühen eines Salzes liefert uns das chlorsaure Kalium oder das sogen. **Berthollet'sche Salz**, das nach dem französischen Chemiker Berthollet, der dasselbe entdeckte, benannt worden ist. Das Berthollet'sche Salz ist ein zusammengesetzter Körper, der aus dem Metall Kalium, Chlor und Sauerstoff besteht: $KClO^3$. Es bildet farblose durchsichtige Täfelchen, ist in Wasser löslich, namentlich in heissem, und zeigt in vieler seiner Reaktionen und physikalischen Eigenschaften einige Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Kochsalz; beim Erwärmen schmilzt es und zersetzt sich im geschmolzenen Zustande unter Ausscheidung allen Sauerstoffs und Zurücklassen von Chlorkalium [12]), entsprechend der Gleichung: $KClO^3 = KCl + O^3$. Das Erhitzen des Berthollet'schen Salzes kann in Gefässen aus schwer schmelzbarem Glase ausgeführt werden. In dem Maasse aber wie die Zersetzung fortschreitet, quillt das geschmolzene Salz auf, schäumt und erstarrt zuletzt; die Sauerstoff-Entwickelung ist daher ungleichmässig und das Glasgefäss kann leicht springen. Um dieses zu vermeiden, vermischt man das Berthollet'sche Salz mit pulverförmigen Substanzen, die sich weder mit dem entweichenden Sauerstoff verbinden, noch schmelzen, aber gute Wärmeleiter sind. Gewöhnlich nimmt man dazu Manganhyperoxyd [13]). Die Zersetzung des Berthollet'schen Salzes geht dann viel leichter, bei niedrigerer Temperatur (weil die ganze Masse sich besser erwärmt) und ohne Schäumen vor sich. Diese bequeme Darstellungs-Methode wird gewöhnlich benutzt, wenn geringe Mengen von Sauerstoff nöthig sind. Ausserdem ist reines Berthollet'sches Salz leicht zu beschaffen. 100 Gramme desselben geben gegen 39 Grm. oder ungefähr 30 Liter Sauerstoff. Wie mittelst Zink und Schwefelsäure der Wasserstoff, so lässt sich nach der eben beschriebenen Methode der Sauerstoff aus dem Berthollet'schen Salze so einfach und leicht erhalten [14]), dass man mit der Darstellung dieser beiden

12) Diese nicht umkehrbare Reaktion ist exothermisch, d. h. sie geht nicht unter Aufnahme, sondern unter Entwickelung von Wärme vor sich, indem auf die Molekulargewichtsmenge $KClO^3$ (= 122) 9713 Calorien entwickelt werden (nach den Bestimmungen von Thomsen, der im Kalorimeter Wasserstoff allein oder mit einer bestimmten Menge von Berthollet'schem Salze mit Eisenoxyd gemengt verbrannte). Die Reaktion geht nicht auf einmal vor sich, sondern es bildet sich erst überchlorsaures Kalium $KClO^4$ (s. Chlor und Kalium), das sich dann weiter zersetzt. Wir bemerken, dass KCl bei 738°, $KClO^3$ bei 372° und $KClO^4$ bei 610° schmelzen.

13) Das Manganhyperoxyd scheidet hierbei keinen Sauerstoff aus; man kann dasselbe durch viele andere Oxyde z. B. Eisenoxyd ersetzen. Es ist zu beachten, dass dem Gemisch von chlorsaurem Kalium und Manganhyperoxyd keine brennbaren Körper (Papierschnitzel, Sägespähne, Schwefel u. dgl.) beigemengt sein dürfen, denn sie könnten Explosion verursachen.

14) Die Zersetzung des Gemisches von geschmolzenem und gepulvertem Berthollet'schem Salze mit pulverförmigem Manganhyperoxyd geht schon bei so niedriger



Gase oft die chemische Praxis beginnt, namentlich da mit denselben viele interessante und durch ihre Eigenartigkeit überraschende Versuche angestellt werden können [15]).

Eine Lösung von **Bleichkalk**, die unterchlorigsaures Calcium $CaCl^2O^2$ enthält, scheidet schon bei schwachem Erwärmen Sauerstoff aus, wenn zu derselben geringe Mengen gewisser Oxyde, z. B. Kobaltoxyd, zugesetzt werden; letzteres wirkt hierbei durch Berührung (Kontakt s. Einleitung). Eine Bleichkalk-Lösung allein scheidet beim Erwärmen noch keinen Sauerstoff aus, aber es oxydirt das Kobaltoxyd zu einem höheren Oxyde, welches sich mit dem Bleichkalk sofort in Sauersfoff und ein niederes Oxyd umsetzt, das durch den Bleichkalk von neuem oxydirt wird, dann wieder Sauerstoff abgibt u. s. w. [16]). Das unterchlorigsaure Calcium zersetzt sich hierbei nach der Gleichung: $CaCl^2O^2 = CaCl^2 + O^2$. Auf diese Weise genügt eine geringe Menge von Kobaltoxyd zur Zersetzung einer unbegrenzten Menge von Bleichkalk [17]).

Temperatur vor sich (das Salz schmilzt nicht einmal), dass sie in einer Retorte aus leicht schmelzbarem Glase ausgeführt werden kann. Als eine exothermische Reaktion kann die Zersetzung des Berthollet'schen Salzes wahrscheinlich unter gewissen Bedingungen (z. B. durch Kontaktwirkung) auch bei sehr niedriger Temperatur vor sich gehen. Aehnlich scheinen theilweise auch die Substanzen zu wirken, die dem Berthollet'schen Salze beigemengt werden.

15) Wie das Berthollet'sche Salz scheiden auch viele andere Salze ihren Sauerstoff beim Erhitzen aus, dazu ist aber entweder eine sehr hohe Temperatur (beim gewöhnlichen Salpeter z. B.) nöthig, oder die Reaktion verursacht zu grosse Unkosten (beim Kaliumpermanganat z. B.), oder das bei starker Hitze sich ausscheidende Sauerstoffgas ist nicht rein (Zinksulfat z. B. gibt in der Rothgluth ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff), so dass diese Reaktionen in der Praxis nicht angewandt werden.

16) Es ist dies gegenwärtig die einzig mögliche Erklärung der Kontakt-Erscheinungen. In vielen Fällen, wie auch im vorliegenden, beruht dieselbe auf thatsächlichen Beobachtungen. So z. B. ist es bekannt, dass öfters Substanzen, die an Sauerstoff reich sind, denselben nur zurückhalten, so lange sie isolirt sind; wenn sie aber mit einander in Berührung kommen, so entwickeln sie sofort freien Sauerstoff. Auf diese Weise wirkt z. B. eine wässrige Lösung von Wasserstoffhyperoxyd (das zweimal mehr Sauerstoff enthält, als das Wasser) auf Silberoxyd ein und beide Körper scheiden hierbei schon bei Zimmertemperatur Sauerstoff aus. Zu denselben Erscheinungen gehört auch die bei gewöhnlicher Temperatur stattfindende Ausscheidung von Sauerstoff aus einem Gemisch von Baryumhyperoxyd oder übermangansaurem Kalium mit Wasser und Schwefelsäure. Es ist anzunehmen, dass alle diese Erscheinungen auf Kontaktwirkung zurückzuführen sind: durch die Berührung verändern die Atome ihre Lage und das Gleichgewicht wird, wenn es nicht stabil ist, gestört. Besonders deutlich kommt diese Erscheinung an solchen Körpern zum Vorschein, die sich exothermisch verändern, d. h. unter Reaktionen, bei denen Wärmeentwickelung stattfindet. Zu solchen Reaktionen gehört die der Zersetzung von $CaCl^2O^2$ in $CaCl^2$ und O^2 (desgleichen auch die Zersetzung des Berthollet'schen Salzes).

17) Eine Bleichkalk-Lösung ist gewöhnlich alkalisch (sie enthält Kalk), man versetzt dieselbe daher mit einer Lösung von Kobaltchlorid, wobei sich dann das auf den Bleichkalk einwirkende Kobaltoxyd bildet.



Eigenschaften des Sauerstoffs [18]). Der Sauerstoff ist ein permanentes Gas, d. h. er lässt sich, bei gewöhnlicher Temperatur, durch Druck nicht verflüssigen, aber er kann in den flüssigen Zustand übergeführt werden (und zwar leichter als Wasserstoff) bei Temperaturen unter — 120°, weil dieses seine absolute Siedetemperatur ist. Da der kritische Druck [19]) des Sauerstoffs gegen 50 Atmosphären beträgt, so verflüssigt er sich leicht, wenn die Temperatur unter — 120° ist und der Druck mehr als 50 Atmosphären beträgt. Pictet erhielt flüssigen Sauerstoff bei — 140°, indem er dieses Gas einem Drucke von mehr als 100 Atmosphären aussetzte. Im kritischen Zustande ist nach Dewar die Dichte des Sauerstoffes 0,65 (Wasser = 1). doch verändert sich dieselbe, wie bei allen Körpern in diesem Zustande [20]), sehr bedeutend bei Aenderungen des Druckes und der Temperatur. Viele Forscher schreiben daher dem Sauerstoff im kritischen Zustande, bei höherem Drucke, eine bis zu 1,1 gehende Dichte zu. Wie alle Gase ist der Sauerstoff durchsichtig und wie der grösste Theil derselben farblos. Er besitzt weder Geruch. noch Geschmak, wie schon aus seinem Vorhandensein in der Luft geschlossen werden kann. Das spezifische Gewicht (d. h das Gewicht eines Kubikcentimeters in Grammen bei 0° und 760 mm Druck) beträgt 0,0014298 und ein Liter wiegt 1.4298 Gramme, folglich ist der Sauerstoff etwas

---

18) In allen angeführten Reaktionen kann die Bildung von Sauerstoff verhindert werden, wenn Beimengungen zugegen sind, die sich mit demselben vereinigen, z. B. Kohle, manche Kohlenstoffverbindungen, Schwefel, Phosphor, verschiedene niedere Oxyde u. a. Diese Substanzen absorbiren den sich ausscheidenden Sauerstoff, verbinden sich mit ihm und an Stelle des freien Sauerstoffs erhält man einen zusammengesetzten, sauerstoffhaltigen Körper. Erwärmt man ein Gemisch von Berthollet'schem Salz mit Kohle, so erfolgt Explosion weil infolge der Vereinigung von Sauerstoff mit Kohle plotzliche Gasentwicklung eintritt.

Der nach den beschriebenen Methoden dargestellte Sauerstoff ist selten rein; gewöhnlich enthält er Wasserdämpfe, die man durch Leiten des Gases über Chlorcalcium entfernt. Ausserdem enthält der Sauerstoff fast immer Kohlensäuregas und öfters auch etwas Chlor. Diese Beimengungen entfernt man, indem man das Gas durch eine Lösung von Aetzkali leitet. Letztere wird zu diesem Zwecke in eine Woulf'sche Flasche gegossen (im vorigen Kapitel beschrieben). Trocknes und reines Berthollet'sches Salz gibt fast reines Sauerstoffgas; soll dasselbe jedoch zum Einathmen für Kranke dienen, so muss es durch Wasser und Kalilauge ausgewaschen werden. Um direkt reinen Sauerstoff zu erhalten, nimmt man überchlorsaures Kalium $KClO^4$, welches, wenn es gut gereinigt ist, reines Sauerstoffgas gibt.

19) Ueber die absolute Siedetemperatur, den kritischen Druck und im Allgemeinen über den kritischen Zustand s. Kap. 2. Anm 29 u. 34.

20) Aus dem in der Anmerkung 34 des vorigen Kapitels Gesagten, so wie aus unmittelbaren Beobachtungen folgt, dass allen Stoffen im kritischen Zustande, wenn sie flüssig sind, ein grosser Ausdehnungskoëffizient und eine bedeutende Komprimirbarkeit zukommen.



dichter, als Luft. Seine Dichte in Verhältniss zu Luft ist = 1,1056, im Verhältniss zu Wasserstoff = 16 (genauer 15,96) [21]).

Der Sauerstoff zeichnet sich in seinem chemischen Verhalten dadurch aus, dass er sehr leicht und im chemischen Sinne sehr energisch mit vielen Stoffen in Reaktion tritt und Sauerstoff-Verbindungen bildet. Uebrigens verbinden sich mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur direkt nur wenige Körper und Gemische (z. B. Phosphor, mit Ammoniak befeuchtetes Kupfer, verwesende organische Substanzen, Aldehyd, Pyrogallol in Gegenwart eines Alkalis u. a.), dagegen gibt es sehr viele Körper, die beim Glühen mit dem Sauerstoff leicht in Verbindung treten und zwar öfters in schnell verlaufenden chemischen Reaktionen, unter bedeutender Wärmeentwickelung. Wenn eine solche Reaktion unter so bedeutender Wärmeentwickelung vor sich geht, dass Erglühen eintritt, so wird dieselbe **Verbrennung** genannt. Viele Metalle verbrennen z. B. in Chlorgas, Natrium- oder Baryumoxyd in Kohlensäuregas. Sehr viele Körper verbrennen in Sauerstoff und auch in der Luft, infolge des Sauerstoffgehaltes der letzteren. Um die Verbrennung einzuleiten, muss man gewöhnlich [22]) den brennbaren Körper oder nur einen Theil desselben zuerst ins Glühen bringen. Wenn aber die Verbrennung einmal begonnen, d. h. wenn nur der ins Glühen gebrachte Theil des Körpers sich mit Sauerstoff zu vereinigen angefangen hat, so geht die Verbrennung ohne Unterbrechung so lange

---

21) Da das Wasser aus 1 Volum Sauerstoff und 2 Vol. Wasserstoff besteht und auf 2 Gewichtstheile Wasserstoff 16 Gew. Thl. Sauerstoff enthält, so folgt schon hieraus, dass der Sauerstoff 16 mal dichter als der Wasserstoff ist. Umgekehrt kann man aus der Dichte des Wasserstoffs und Sauerstoffs und der Volum-Zusammensetzung des Wassers auch die Gewichts-Zusammensetzung desselben berechnen. An diesem Beispiele ersieht man, wie die auf verschiedene Weise gemachten Beobachtungen sich gegenseitig ergänzen und bestätigen — wodurch eine allseitige Prüfung der unseren Schlussfolgerungen zu Grunde liegenden Begriffe ermöglicht wird. Diese Methode verleiht den exakten Wissenschaften ihre feste Grundlage.

Die spezifische Wärme des Sauerstoffs unter konstantem Drucke ist 0,2175; sie verhält sich also zu der des Wasserstoffs (3,409) wie 1 : 15,6. Folglich sind die spezifischen Wärmen den Gewichten gleicher Volume umgekehrt proportional. Daraus folgt, dass gleiche Volume beider Gase (fast) dieselbe spezifische Wärme besitzen, d. h. zur Erwärmung auf 1° gleiche Wärmemengen erfordern.

Der Sauerstoff ist, ebenso wie die meisten anderen schwer komprimirbaren Gase, in Wasser und anderen Flüssigkeiten nur wenig löslich. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen 100 Volume Wasser etwa 3 Volume Sauerstoff, nämlich: bei 0° — 4,1 Vol., bei 10° — 3,3 Vol. und bei 20° — 3,0 Vol. (gemessen bei der Temperatur des lösenden Wassers). Aus diesen Löslichkeits-Angaben ist zu ersehen, dass das Wasser an der Luft Sauerstoff absorbiren, d. h. lösen muss. Der im Wasser gelöste Sauerstoff ermöglicht das Athmen der Fische. In ausgekochtem Wasser können Fische nicht leben, weil demselben der Sauerstoff fehlt (s. Kap. 1).

22) Einige Körper entzünden sich übrigens schon von selbst an der Luft, z. B. unreiner Phospor- und Siliciumwasserstoff, Zinkäthyl und die Pyrophore (fein zertheiltes Eisen u. a.).



weiter, bis entweder der brennende Körper oder aller Sauerstoff verbraucht ist. Zum Unterhalten der Verbrennung ist kein weiteres Erhitzen erforderlich, weil die bei der Verbrennung selbst sich entwickelnde Wärme [23]) vollkommen genügt, um die übrigen Theile des brennenden Körpers im Glühen zu erhalten. Beispiele sind jedem aus der täglichen Erfahrung bekannt. In Sauerstoff geht die Verbrennung viel schneller und unter stärkerem Erglühen vor sich, als in der Luft. Dieses lässt sich durch viele Versuche veranschaulichen. Bringt man in ein mit Sauerstoff gefülltes Glasgefäss (Fig. 51) mittelst eines Drahtes ein Stück **Kohle**, die zu glimmen angefangen hat, so wird sie sofort ins Brennen kommen, d. h. sich mit Sauerstoff vereinigen und ein gasförmiges Verbrennungsprodukt bilden, das man Kohlensäureanhydrid oder Kohlensäuregas nennt. Es ist dies dasselbe Gas, das sich beim Athmen bildet, denn alle organischen Substanzen enthalten Kohle (dieselbe tritt als Zersetzungsprodukt solcher Substanzen auf), welche im Organismus beim Athmen gewissermassen allmählich verbrennt. Bringt man in ein mit Sauerstoff gefülltes Glasgefäss ein Stück brennenden **Schwefels**, das man zu diesem Zwecke in ein an einem Drahte befestigtes Schälchen thut, so fährt der an der Luft nur mit schwacher Flamme brennende Schwefel im Sauerstoff mit viel stärkerer, violett gefärbter Flamme zu brennen fort. — Wenn man an Stelle des Schwefels ein Stück **Phosphor** [24]) mittelst des am Draht befestigten Schälchens in den Sauerstoff bringt, so verbindet er sich auch ohne Erwärmen langsam mit dem Sauerstoff; wenn aber der Phosphor auch nur an einer Stelle erhitzt wird, so verbrennt er sofort mit sehr heller, blendend weisser Flamme. Um den Phosphor in dem Glasgefässe an einer Stelle zu erhitzen, berührt man ihn am einfachsten mit dem glühenden Ende eines Drahtes. Die Kohle brennt nur wenn sie stark geglüht wird und Schwefel entzündet sich beim Erwärmen auf über 100°, Phosphor aber schon bei 40°. Der Versuch mit Phosphor lässt sich nicht in der Weise

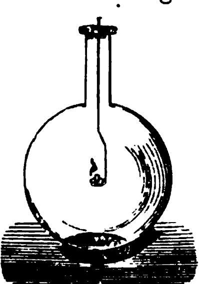


Fig. 51. Glasballon zum Verbrennen von Schwefel, Phosphor, Natrium und and. in Sauerstoff.

---

23) Wenn so wenig Wärme entwickelt wird, dass die benachbarten Theile sich nicht bis zur Verbrennungstemperatur erhitzen, so hört das Brennen auf.

24) Zu dem Versuche muss trockner Phosphor verwandt werden; gewöhnlich wird Phosphor, da er sich an der Luft oxydirt, in Wasser aufbewahrt. Das Zerschneiden muss unter Wasser geschehen, denn sonst entzündet sich der Phosphor. Feuchter Phosphor spritzt beim Brennen; um dieses zu verhüten, trocknet man ihn schnell mittelst Filtrirpapier. Nimmt man zum Versuche ein zu grosses Stückchen, so kann der eiserne Löffel leicht schmelzen. Auf den Boden des mit Sauerstoff gefüllten Gefässes giesst man etwas Wasser, um ein Zerspringen desselben zu verhüten. Der Kork muss lose aufgesetzt werden.

ausführen, dass man bereits brennenden Phosphor in das Gefäss mit Sauerstoff bringt, weil die Verbrennung desselben schon an der Luft sehr schnell und mit grosser Flamme vor sich geht. Wenn man in einer aus einem Kalkstück [25]) gemachten kleinen Schale metallisches **Natrium** schmilzt und dasselbe mittelst einer Flamme entzündet [26]), so brennt es an der Luft nur schwach, während es im Sauerstoff mit grosser, ziemlich heller, gelbgefärbter Flamme brennt. Metallisches **Magnesium**, das schon in der Luft mit heller Flamme brennt, verbrennt im Sauerstoffe noch viel energischer zu einem weissen Pulver, das eine Verbindung von Magnesium mit Sauerstoff (Magnesia) ist. Ein massives Stück **Eisen** oder Stahl brennt nicht an der Luft, aber im Sauerstoffe lässt sich ein Eisendraht oder eine Stahlfeder leicht verbrennen. Man könnte natürlich auch ein viel grösseres Stück Eisen verbrennen, wenn es sich nur auf eine bequeme Weise genügend erhitzen liesse [27]). Die Verbrennung von Stahl und Eisen im Sauerstoffe geht ohne Flamme, aber unter Sprühen von Funken, die aus Hammerschlag bestehen, vor sich [28]) (Fig. 52).



Fig. 52. Verbrennen einer Stahlfeder in Sauerstoff.

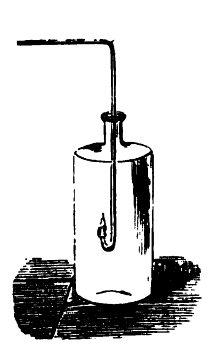


Fig. 53. Verbrennen von Wasserstoff in Sauerstoff.

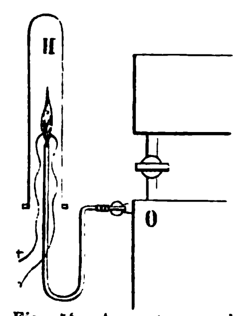


Fig. 54. Apparat, um das Verbrennen von Sauerstoff in Wasserstoff zu zeigen; letzterer befindet sich in dem Cylinder, während der Sauerstoff dem Gasometer entnommen und in dem mit Wasserstoff gefüllten Cylinder durch den elektrischen Funken entzündet wird.

Um die **Verbrennuug von Wasserstoff** in Sauerstoff zu zeigen, be-

25) Ein Schälchen aus Eisen würde beim Erhitzen mit Natrium im Sauerstoffe schmelzen.

26) Um das Kalkschälchen schnell ins Glühen zu bringen erhitzt man es mit der Gebläseflamme (vergl. Kap. 8).

27) Eine stählerne Feder bringt man dadurch ins Glühen, dass man an das Ende derselben ein Stück Zunder (oder mit einer Salpeterlösung getränktes und getrocknetes Papier) befestigt und, nachdem derselbe entzündet, die Feder in das mit Sauerstoff gefüllte Gefäss bringt. Hierbei entzündet sich das Ende der Feder und die anliegenden Theile werden so weit erhitzt, dass die ganze Feder verbrennen kann.

28) Die Hammerschlag-Funken entstehen dadurch, dass das Volum des Eisen-

nutzt man ein Glasrohr, das in der Weise gebogen ist, wie Figur 53 zeigt, und durch welches man den Wasserstoff zuleitet und dann entzündet. Darauf bringt man das Rohr in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche. Im Sauerstoff brennt der Wasserstoff mit derselben bleichen Flamme, wie in der Luft, trotzdem die Temperatur sich bedeutend erhöht. Bemerkenswerth ist, dass ebenso wie der Wasserstoff in Sauerstoff, so auch der Sauerstoff in Wasserstoff brennen kann. Zum Demonstriren der Verbrennung in Wasserstoff, füllt man ein Gasometer mit Sauerstoff und verbindet den Glashahn mit einer vertikal ansteigenden Röhre, die in eine feine Oeffnung ausläuft (Fig. 54). Vor dieser Oeffnung befestigt man zwei Drähte in solchem Abstande von einander, dass zwischen denselben bei Anwendung der Ruhmkorff'schen Spirale Funken durchschlagen und den Sauerstoff entzünden können (übrigens kann man die Entzündung auch durch Zunder bewirken, den man in der Nähe der Röhren-Oeffnung ins Glühen bringen muss). Ueber das Auströmungsrohr und die beiden Drähte stülpt man eine Glasglocke, die mit Wasserstoff gefüllt wird. Ist dieses geschehen, so öffnet man den Hahn des Sauerstoff-Gasometers (nicht früher, denn wenn die Glocke nicht vollständig mit Wasserstoff gefüllt ist, kann Explosion erfolgen) und entzündet den ausströmenden Sauerstoff. Man erhält auf diese Weise dieselbe Flamme, wie bei der Verbrennung des Wasserstoffs in Sauerstoff [29]) Augenscheinlich ist also die bei

---

oxydes fast das doppelte Volum des Eisens einnimmt und die sich entwickelnde Hitze nicht im Stande ist das Oxyd und das Eisen selbst vollkommen zu schmelzen, infolge dessen dieselben abfallen und herumfliegen. Solche Funken bilden sich auch in anderen Fällen, z. B. wenn Eisenfeilspähne verbrennen. Beim Schmieden von glühendem Eisen fliegen feine Eisentheilchen herum, welche in der Luft verbrennen, was daraus zu ersehen ist, dass dieselben zu glühen fortfahren und nach dem Abkühlen bereits kein Eisen, sondern eine Verbindung des Eisens mit Sauerstoff zurücklassen. Dasselbe geschieht, wenn man mit dem Stahle eines Feuerzeuges auf den Feuerstein aufschlägt, wobei die abgeschlagenen und durch die Reibung erhitzten Stahlpartikelchen in der Luft verbrennen. Am besten lässt sich die Verbrennung des Eisens demonstriren, wenn man es in Form eines sehr feinen Pulvers nimmt, das schon von selbst, ohne vorheriges Erhitzen. beim Ausschütten in die Luft zu glühen anfängt. Dieses feine Eisenpulver (pyrophores Eisen) erhält man durch Glühen von Berlinerblau oder durch Reduktion der Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff im Wasserstoffstrome. Die Selbstentzündung des pyrophoren Eisens wird natürlich dadurch bedingt, dass die Berührungsfläche des feinen Pulvers mit der Luft bedeutend grösser ist, als die eines Eisenstückchens von gleichem Gewichte.

29) Man kann den Versuch auch ohne Benutzung der Drähte ausführen, wenn man den Wasserstoff an der Mündung eines Cylinders entzündet (wie S. 147, Fig. 42 angegeben) und letzteren hierbei über das Glasrohr stülpt. durch welches Sauerstoff aus einem Gasometer austritt. Thomsen führt den Versuch folgendermaassen aus: In einen Kork steckt man 1 bis $1^1/_2$ Centimeter von einander entfernt zwei Glasrohren ein, die in Platinspitzen auslaufen und von denen die eine mit einem Sauerstoff, die andere mit einem Wasserstoff enthaltenden Gasometer verbunden



den beschriebenen Versuchen entstehende Flamme weder brennender Wasserstoff, noch brennender Sauerstoff, sondern nur die Stelle, wo sich die beiden Gase vereinigen, denn man kann von brennendem Sauerstoff ebenso, wie von brennendem Wasserstoff die Flamme erhalten.

Nimmt man anstatt des Wasserstoffs irgend ein anderes brennbares Gas, z. B. Leuchtgas, so erhält man dieselben Verbrennungserscheinungen, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Flamme leuchtend wird und andere Verbrennungsprodukte entstehen. Da aber Leuchtgas eine bedeutende Menge von Wasserstoff sowol in freiem, als auch in gebundenem Zustande enthält, so bildet sich bei dessen Verbrennung zugleich eine bedeutende Menge von Wasser.

Vermischt man Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss, in dem sie Wasser bilden, d. h. nimmt man auf 2 Volume Wasserstoff 1 Volum Sauerstoff, so erhält man dasselbe Gemisch, das sich bei der Zersetzung des Wassers durch den galvanischen Strom bildet, nämlich Knallgas. Bereits im vorigen Kapitel wurde erwähnt, dass die Vereinigung von Gasen oder deren Explosion auch beim Einwirken elektrischer Funken vor sich gehen kann, weil letztere das Gas an der Stelle, wo sie überspringen, erhitzen und folglich ebenso zünden, wie ein brennender oder glühender Körper. Die Funken können auch einfach durch einen dünnen Draht, den man mittelst des galvanischen Stromes ins Glühen bringt, ersetzt werden. Die Entzündung des Knallgases mittelst elektrischer Funken ist zum ersten Male von Cavendish zu Ende des vorigen Jahrhunderts, mit Hilfe des in Figur 56 abgebildeten

---

sind. Nachdem man die Hähne beider Gasometer geöffnet hat, entzündet man den Wasserstoff und setzt auf den Kork einen gewöhnlichen, oben sich verengenden Lampencylinder. Der Wasserstoff wird auf Kosten des in den Cylinder strömenden Sauerstoffs zu brennen fortfahren. Wenn aber die Sauerstoff-Zufuhr allmählich verringert wird, so tritt bald ein Moment ein, wo die Wasserstoffflamme, infolge Mangels an Sauerstoff, sich vergrössert, dann auf einige Augenblicke verschwindet und an der Röhre, aus welcher der Sauerstoff strömt, wieder zum Vorschein kommt. Wird nun der Sauerstoffhahn wieder mehr geöffnet, so springt die Flamme von neuem an die den Wasserstoff zuführende Röhre über. Auf diese Weise kann man nach Belieben die Flamme bald an der einen, bald an der anderen Röhre erscheinen lassen, wenn man nur die Sauerstoff-Zufuhr nicht plötzlich, sondern allmählich vergrössert oder verringert. An Stelle des Sauerstoffs kann man Luft und an Stelle des Wasserstoffs gewöhnliches Leuchtgas anwenden und hierbei beobachten, wie die Luft sich in der Leuchtgas-Atmosphäre entzündet. Dass der Lampencylinder mit einem brennbaren Gase gefüllt ist, davon überzeugt man sich durch Anzünden desselben an der oberen verengten Oeffnung des Cylinders, wo also Leuchtgas in der Luft brennen wird, während im Cylinder Sauerstoff in Leuchtgas brennt.

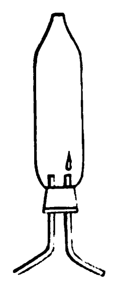


Fig. 55. Vorrichtung zum Demonstriren des Brennens von Wasserstoff in Sauerstoff und umgekehrt.

Apparates, ausgeführt worden und wird seitdem immer dann angewandt, wenn ein Gemisch von Sauerstoff mit einem brennbaren Gase in einem geschlossenen Gefässe entzündet werden soll. Man benutzt jetzt zu diesem Zweck, nach dem Vorgange vom Bunsen, [30]) das **Eudiometer**. Dasselbe ist ein dickwandiges Glasrohr, das der Länge nach in Millimeter getheilt (um die Höhe der Quecksilbersäule zu bestimmen) und mittelst Quecksilber kalibrirt ist, so dass die diesen Theilungen entsprechenden Volume bekannt sind. In dem oberen geschlossenen Ende des Eudiometers sind zwei Platindrähte eingeschmolzen, die sich innerhalb der Röhre nicht berühren. Selbstverständlich müssen die Drähte vollkommen luftdicht in das Glas eingelassen sein [31]). Mit Hülfe des Eudiometers kann man nicht nur die Volum-Zusammensetzung des Wassers [32]) und den Gehalt

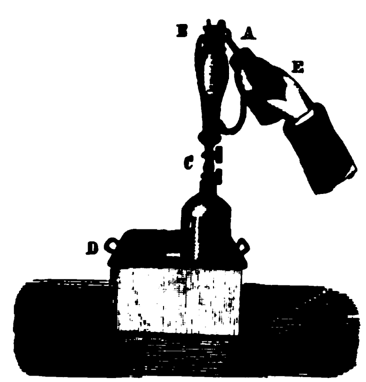


Fig. 56. Apparat von Cavendish zum Demonstriren der Explosion von Knallgas. Die in der Wanne befindliche Glocke füllt man zuerst mit 1 Vol. Sauerstoff und 2 Vol. Wasserstoff und schraubt dann das andere gleichfalls mit einem Hahne versehene dickwandige Glasgefäss B darauf, aus welchem vorher die Luft ausgepumpt worden. Nun führt man das Knallgas aus dem unteren Gefässe in das obere über, schliesst die Hähne und bewirkt die Explosion durch einen Funken, den man mittelst einer Leydener Flasche durchschlagen lässt. Werden jetzt die Hähne geöffnet so dringt das Wasser aus der Wanne auch in das Gefäss B ein.

Fig. 57. Eudiometer $^1/_5$.

30) Ausser der beschriebenen Form des Eudiometers (von Bunsen) wendet man bei Gasuntersuchungen in Laboratorien eine Menge anderer Apparate an, die häufig für spezielle hygienische oder technische Zwecke eingerichtet sind. Genaueres über die Methoden der Gasanalyse und der dazu benutzten Apparate findet man in den Werken über analytische und angewandte Chemie.

31) Um sich zu überzeugen, dass die Drähte gut eingeschmolzen sind, füllt man das Eudiometer mit Quecksilber und bringt es mit dem offenen Ende nach unten in Quecksilber. Ist nun an den Drähten die geringste Oeffnung vorhanden, so dringt durch dieselbe die äussere Luft allmählich ins Eudiometer und ruft ein Sinken des Quecksilbers hervor.

32) Das Eudiometer wird zur Bestimmung der Zusammensetzung brennbarer Gase benutzt. Obgleich hier nicht der Ort ist die Anwendung desselben in der **Gasanalyse** ausführlich zu beschreiben (s. Anm. 30), so soll dennoch, als Beispiel, die Bestimmung der Zusammensetzung des Wassers mit Hülfe des Eudiometers kurz auseinander gesetzt werden.

In das Eudiometer bringt man reinen, trocknen Sauerstoff und wenn derselbe die Temperatur der umgebenden Luft angenommen, was daran zu sehen ist, dass der Quecksilbermeniskus längere Zeit an ein und derselben Stelle stehen bleibt, so notirt man sich den demselben entsprechenden, so wie den Theilstrisch, bis zu

an Sauerstoff in der Luft [33]) bestimmen, sondern auch eine Menge von Versuchen ausführen, welche die Verbrennungserscheinungen erklären.

Mittelst des Eudiometers lässt sich z. B. beweisen, dass zur **Entzündung** des Knallgases eine **bestimmte Temperatur** erforderlich

welchem das Quecksilber in der Wanne reicht. Die Differenz dieser beiden Ablesungen (in Millimetern) zeigt die Quecksilber-Höhe im Eudiometer an, welche, nachdem sie auf die Höhe, die sie bei 0° einnehmen würde, gebracht ist, von dem herrschenden Barometerstande subtrahirt werden muss, um den Druck zu erfahren, unter dem sich der Sauerstoff im Eudiometer befindet. Nachdem auf diese Weise, unter Berücksichtigung der Temperatur und des Barometerstandes, das Volum des eingeführten Sauerstoffs gemessen ist, bringt man reinen Wasserstoff in das Eudiometer und misst das Gasvolum von neuem. Nun bewirkt man durch einen Funken die Explosion. Zum Hervorbringen des Funkens benutzt man eine Leydener Flasche, deren äussere Belegung man mittelst einer Kette mit dem einen Platindrahte in Verbindung bringt, während man mit der Kugel der Flasche den anderen Draht berührt. Oder man benutzt einen Elektrophor oder, was am bequemsten ist, eine kleine Ruhmkorff'sche Spirale, die den Vorzug bietet, dass sie ebenso gut in feuchter, wie in trockner Luft wirkt, während die Wirkung der Leydener Flasche und der Elektrisirmaschine in feuchter Luft aufhört. Vor der Explosion muss man das untere Ende des Eudiometers verschliessen (man drückt dasselbe zu diesem Zwecke auf eine auf den Boden der Quecksilberwanne gelegte Gummiplatte fest auf und befestigt es in dieser Stellung), um zu vermeiden, dass bei der Explosion das Quecksilber und möglicher Weise auch ein Theil der Gase aus dem Eudiometer herausgeschleudert werde. Soll die Verbrennung vollständig sein, so dürfen auf 1 Volum Sauerstoff nicht mehr als 12 Vol. Wasserstoff oder auf 1 Vol. Wasserstoff nicht mehr als 15 Vol. Sauerstoff kommen, weil bei zu starkem Vorherrschen eines der Gase überhaupt keine Explosion erfolgt. Am besten nimmt man ein Gemisch von einem Volum Wasserstoff und einigen Volumen Sauerstoff. Bei der Explosion entsteht natürlich Wasser und das Volum (oder die Tension) wird geringer, so dass beim Oeffnen des Eudiometers das Quecksilber darin aufsteigt. Beim Messen des zurückgebliebenen Gases muss die Tension des Wasserdampfs in Betracht gezogen worden (Kap. 1. Anm. 1). Bleibt wenig Gas zurück, so wird das entstandene Wasser genügen, um das Gas vollständig mit Wasserdämpfen zu sättigen. Bleibt dagegen viel Gas zurück, so kann dasselbe möglicher Weise ungesättigt bleiben. Ist dies der Fall, so muss in das Eudiometer etwas Wasser eingeführt werden. Mit Wasserdampf gesättigt ist das Gas dann, wenn an den Wänden des Eudiometers Wassertropfen zu sehen sind. Von dem Atmosphärendruck, unter dem das zurückgebliebene Gas gemessen wird, muss der Druck des dieses Gas bei der Versuchstemperatur sättigenden Wasserdampfes abgezogen werden. (Kap. 1. Anm. 1).

Auf die soeben beschriebene Weise ist im Eudiometer zum ersten male die Zusammensetzung des Wassers von Gay-Lussac und Humboldt mit ziemlich grosser Genauigkeit bestimmt worden. Aus ihren Bestimmungen zogen diese Forscher den Schluss, dass das Wasser aus zwei Volumen Wasserstoff und einem Volum Sauerstoff besteht. Bei jedem Versuche, zu dem sie eine grössere Menge Sauerstoff nahmen, bestand das nach der Explosion zurückbleibende Gas aus diesem letzteren, während bei einem Ueberschuss von Wasserstoff, — Wassertoff zurückblieb. Nur wenn beide Gase genau in dem angegebenen Verhältnisse genommen wurden, blieb nach der Explosion weder Sauerstoff, noch Wasserstoff zurück. Durch diese Bestimmungen war die Zusammensetzung des Wassers endgiltig festgestellt worden.

33) Ueber diese Anwendung des Eudiometers vergl. das Kapitel über Stickstoff.

ist. Wenn die Temperatur zu niedrig ist, so findet keine Reaktion statt, wenn aber in der Röhre nur an irgend einer Stelle die Entzündungs-Temperatur des Gasgemisches erreicht wird, so erfolgt zunächst an dieser Stelle die Vereinigung derGase, wobei so viel Wärme entwickelt wird, dass sogleich auch die anliegenden Theilchen des Knallgases entzündet werden. Bringt man zu einem Volum Knallgas 10 Volume Sauerstoff, oder 4 Volume Wasserstoff, oder 3 Volume Kohlensäuregas und lässt durch ein so verdünntes Gasgemisch Funken durchschlagen, so findet keine Explosion statt. Durch das Verdünnen des Knallgases mit einem andern Gase wird nämlich eine relative Temperatur-Erniedrigung bedingt, weil dann die Wärmemenge, welche bei der Vereinigung eines Theiles des durch die Funken glühend gemachten Gemisches von Wasserstoff und Sauerstoff auftreten kann, sich nicht nur auf das entstehende Wasser, sondern auch auf die dem Knallgas beigemengten Gase vertheilen muss[34]). Dass zur Entzündung des Knallgases eine bestimmte Temperatur erforderlich ist, lässt sich auch daraus ersehen, dass reines Knallgas schon von einem bis zur Rothgluth erhitzten Eisendraht und von einer so schwach glühenden Kohle, dass das Glühen kaum zu sehen ist, zur Explosion gebracht werden kann; bei schwächerem Erhitzen findet aber keine Explosion statt. Endlich kann die Explosion auch durch schnelles Zusammendrücken bewirkt werden, weil hierbei bekanntlich gleichfalls Wärme entwickelt wird[35]). Das Knallgas explodirt, wie durch besondere Versuche festgestellt worden, nur bei Temperaturen, welche zwischen 450° und 560° liegen[36]).

---

34) Verhindert wird die Explosion des Knallgases auch, wenn zu einem Volum desselben $^1/_4$ Volum Kohlenoxyd, ein gleiches Volum Sumpfgas, 2 Vol. Chlorwasserstoff oder Ammoniak, 6 Vol. Stickstoff oder 12 Vol. Luft zugesetzt werden.

35) Wird das Zusammendrücken langsam ausgeführt, so dass die sich hierbei entwickelnde Wärme Zeit hat, sich dem umgebenden Mittel mitzutheilen, so werden selbst bei 150 Atmosphären-Druck der Sauerstoff und Wasserstoff sich nicht mit einander vereinigen, weil eben keine Erwärmung stattfindet Wenn man ein mit einer Lösung von Platin (in Königswasser) und Salmiak getränktes Papier verbrennt, so erhält man eine Asche in der sich fein vertheiltes Platin in einer Form findet, welche zur Entzündung des Wasserstoffs und Knallgases am geeignetsten ist. Ein Platindraht entzündet Wasserstoff, wenn er schwach erhitzt ist, Platinschwamm schon bei gewöhnlicher Temperatur und das in der erhaltenenen Asche fein vertheilte Platin selbst bei — 20°. Viele andere Metalle: Palladium, Iridium, Gold wirken bei schwachem Erwärmen ebenso, wie das Platin. Kohle, ebenso wie die meisten pulverförmigen Körper, entzündet das Knallgas bei 350°. Quecksilber bewirkt selbst bei seiner Siedetemperatur keine Entzündung.

In allen diesen Fällen wird aber die Explosion des Knallgases durch Kontaktwirkung hervorgerufen.

36) Als sich die Begriffe der Dissoziation zu verbreiten anfingen, konnte man annehmen, dass die umkehrbaren Vereinigungs-Reaktionen (zu denen die Bildung des Wassers aus H^2 und O gehört), bei derselben Temperatur beginnen, wie die Dissoziation. Dies trifft in der That in den meisten Fällen, aber nicht immer zu.



Die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff erfolgt unter bedeutender Wärmeentwickelung; nach den Bestimmungen von Favre und Silbermann [37]) entwickelt 1 Gewichtstheil Wasserstoff bei der Bildung von Wasser 34462 Wärmeeinheiten. Diesen sehr

---

wie aus folgendem zu ersehen ist: 1) weil bei Temperaturen von 450°—560°, bei denen das Knallgas explodirt, nicht nur keine Veränderung der Dichte der Wasserdämpfe stattfindet (auch bei höheren Temperaturen verändert sich die Dichte kaum, wahrscheinlich wol der geringen Menge der Dissoziationsprodukte wegen), sondern auch, wenigstens bis jetzt, keine Spur einer Dissoziation bemerkt worden ist; 2) weil unter dem Einfluss von Kontaktwirkungen, die Vereinigungstemperatur des Wasserstoffs mit Sauerstoff sogar mit der Zimmertemperatur zusammenfallen kann, bei der Wasser und ähnliche Körper natürlich nicht dissoziiren; Kontaktwirkungen lassen sich aber, nach den Beobachtungenen von Konowalow nicht vermeiden (s. Einleitung, Anmerk. 36). Metalle, Glas und verschiedene Gefässe können schon dieselbe Wirkung ausüben, die so scharf im Platinschwamm hervortritt. Besonders empfindlich in Bezug auf Kontaktwirkungen müssen, nach dem was jetzt darüber bekannt ist, die stark exothermischen Reaktionen sein. Eine solche Reaktion ist die Explosion des Knallgases.

37) Zur Bestimmung der Wärmemenge, die sich beim Brennen einer bestimmten Gewichtsmenge (eines Grammes z. B.) eines gegebenen Körpers entwickelt, beobachtet man, um wie viel Grad sich das Wasser erwärmt, dem die ganze sich bei der Verbrennung entwickelnde Wärme mitgetheilt wird. Zu diesem Zwecke bedient man sich des **Kalorimeters**, z. B. des in Fig. 58 abgebildeten. Dasselbe besteht aus einem dünnwandigen (damit es sich schneller erwärme), polirten (damit die Wärmeausstrahlung möglich klein sei) metallenen Gefässe *AA*, das mit einem schlechten Wärmeleiter umgeben ist, und einem äusseren metallischen Gefässe *BB*, das den Zweck hat, den Wärmeverlust des Gefässes *AA* möglichst gering zu machen. Dennoch findet immer ein geringer Wärmeverlust statt, dessen Grösse durch Vorversuche bestimmt werden muss, um an den Resultaten der Beobachtung die entsprechende Korrektur anzubringen (man füllt das Gefäss mit warmem Wasser und bestimmt die in einer bestimmten Zeit eintretende Abkühlung). Das Gefäss enthält Wasser, dem die Wärme des brennenden Körpers mitgetheilt wird. Durch die Rührvorrichtung *kii* erreicht man gleichmässige Erwärmung des Wassers, dessen Temperatur durch die Thermometer *m* und *n* angezeigt wird. Die bei der Verbrennung sich entwickelnde Wärme theilt sich natürlich nicht allein dem Wasser, sondern auch allen anderen Theilen des Apparates mit. Gleichfalls durch Vorversuche bestimmt man, welcher Wasser-Menge alle diese Theile (Gefässe, Röhren u. s. w.), auf die sich die Wärme vertheilt, entsprechen und bringt auf diese Weise die zweite wichtige Korrektur der kalorimetrischen Bestimmung an. Zur Verbrennung selbst dient das Gefäss *C*, in welches die zu verbrennende Substanz durch das dicht schliessende Rohr *ab* eingeführt wird. Die beiliegende Zeichnung zeigt den Moment, in dem durch die Röhre *op* eingeleitetes Gas verbrennt. Der zum Brennen erforderliche Sauerstoff wird durch die Röhre *cd*

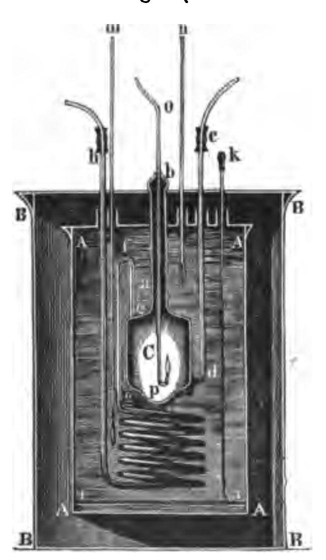


Fig. 58. Kalorimeter von Favre und Silbermann zur Bestimmung der Verbrennungswärme 1/8.

nahe Zahlen ergaben auch viele neuere Bestimmungen, so dass man annehmen kann, dass bei der Bildung von 18 Theilen Wasser (H^2O) ungefähr 69 grosse Calorien oder 69 Tausend Wärmeeinheiten entwickelt werden [38]). **Wenn die Wärmekapazität des Wasser-**

---

zugeführt, während die Verbrennungsprodukte entweder im Gefässe *C* zurückbleiben (wenn sie flüssig oder fest sind) oder durch die Röhre *efgh* in einen Apparat geleitet werden, in welchem sowol ihre Menge, als auch ihre Eigenschaften bestimmt werden können. Die sich bei der Verbrennung entwickelnde Wärme theilt sich folglich zuerst dem Gefässe *C* und den entstehenden Gasen und darauf dem Wasser des Gefässes *AA* mit.

38) Diese Wärmemenge entspricht der Bildung von flüssigem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur aus Knallgas von derselben Temperatur. Nimmt man an, dass das Wasser in Dampfform bleibt, so beträgt die Wärmeentwickelung 58 Cal. und wenn es sich als Eis ausscheidet 70,4 Cal. Ein Theil dieser Wärme entsteht dadurch, dass 1 Volum Wasserstoff und $^1/_2$ Volum Sauerstoff 1 Volum Wasserdampf geben, dass also Kontraktion stattfindet, wobei Wärme entwickelt wird. Diese Wärmemenge kann berechnet werden, nicht aber diejenige, die zur Trennung der einzelnen Sauerstoffatome von einander verbraucht wird. Streng genommen bleibt uns daher die Wärmemenge, die sich bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff entwickelt, unbekannt, obgleich die beim Verbrennen von Knallgas sich entwickelnde Wärme genau gemessen wird.

Die Konstruktion der Kalorimeter, ebenso wie die zu den Wärmemessungen angewandten Methoden sind sehr verschieden. Die meisten kalorimetrischen Bestimmungen sind von Berthelot und Thomsen ausgeführt und in ihren Werken: Essai de mécanique chimique, fondée sur la thermochimie, par M. Berthelot 1879 (2 Vol.) und Thermochemische Untersuchungen von J. Thomsen 1886 (4 Vol.) beschrieben worden. In den Werken über theoretische und physikalische Chemie werden die Grundlagen und Methoden der **Thermochemie** auseinandergesetzt, in deren Einzelheiten hier nicht eingegangen werden kann, um so weniger als dieselben noch in den Anfangsstadien ihrer Entwicklung begriffen sind und, wie sich in letzter Zeit herausgestellt, noch vervollständigt werden müssen, wenn unsere thermochemischen Kenntnisse für die chemische Mechanik die wichtige Bedeutung erlangen sollen, die man beim Erscheinen der ersten thermochemischen Untersuchungen erwartete. Einer der ersten, die sich mit der Thermochemie beschäftigten, war Hess, Mitglied der St. Petersburger Akademie der Wissenschaften. Seit Anfang der 70-ger Jahren wandten sich der Thermochemie zahlreiche Forscher zu, namentlich in Frankreich und Deutschland, nach den grundlegenden Arbeiten des französischen Akademikers Berthelot und des Kopenhagener Professors Thomsen. Unter den russischen Chemikern sind durch ihre thermochemischen Untersuchungen: Beketow, Werner, Luginin, Tschelzow, Chrustschoff u. a. bekannt. Gegenwärtig befindet sich die Thermochemie, da ihr kein festes Princip zu Grunde liegt (denn das der grössten Arbeit kann als ein solches nicht angesehen werden), in einer Periode in welcher nur faktisches Material gesammelt wird, aus dem erst später weitere Schlüsse gezogen werden können. Meiner Ansicht nach sind es die folgenden drei wesentlichen Umstände, die es unmöglich machen aus dem bereits vorhandenen, sehr reichen Material an thermochemischen Daten sichere, für die chemische Mechanik wichtige Schlüsse zu ziehen: 1) Der grösste Theil der Bestimmungen wird in schwachen wässrigen Lösungen ausgeführt und, da die Lösungswärme bekannt ist, auf die gelöste Substanz bezogen; nun zwingt aber Vieles (s. Kap. 1) zu der Annahme, dass beim Lösen das Wasser nicht nur die Rolle eines verdünnenden Mittels spielt, sondern auch selbst auf die sich lösende Substanz chemisch einwirkt. 2) Werden viele thermochemische Bestimmungen durch Verbrennung bei hohen Temperaturen aus-

dampfes (0,48) von den gewöhnlichen Temperaturen an bis zu denen, welche bei der Verbrennung des Knallgases entstehen, dieselbe bliebe (obgleich sie höchst wahrscheinlich zunimmt), wenn die Verbrennung sich in einem Punkte konzentrirte [39]) (sie geschieht aber in der Flamme), wenn nicht durch Strahlung und Leitung Wärme verloren ginge und wenn, was das Wichtigste, keine Dissoziation statt fände, d. h. wenn das in der Flamme sich bildende Wasser durch die Hitze nicht wieder zersetzt würde, wodurch sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser herstellt, so könnte man die Temperatur der Knallgasflamme berechnen. Dieselbe müsste unter diesen Bedingungen 10000° erreichen [40]).

---

geführt, während die spezifischen Wärmen der meisten Substanzen bei diesen Temperaturen unbekannt sind. 3) Neben den chemischen Umwandlungen gehen unvermeidlich auch physikalische und mechanische Veränderungen vor, deren thermische Effekte sich in den meisten Fällen bis jetzt nicht von einander trennen lassen. Es ist augenscheinlich, dass die chemischen Veränderungen ihrem Wesen nach sich von den mechanischen und physikalischen gar nicht trennen lassen, so dass, meiner Ansicht nach, die thermochemischen Daten ihre wahre Bedeutung erst dann erlangen werden, wenn der Zusammenhang zwischen den Veränderungen, die einerseits mit den Atomen vor sich gehen, und andererseits mit den Molekeln und ganzen Massen stattfinden, besser aufgeklärt sein wird, als es jetzt der Fall ist. Wenn angenommen werden muss, dass beim mechanischen Kontakt und beim Erwärmen von Substanzen zuweilen eine deutliche, immer aber eine unsichtbare (beginnende) chemische Veränderung, d. h. eine andere Vertheilung (oder besser Bewegung) der Atome in den Molekeln eintritt, so ist schwer einzusehen, wie rein chemische Veränderungen ohne gleichzeitige physikalische und mechanische vor sich gehen sollen. Das Verhalten der Atome zu einander, in welchem das Wesen der chemischen Erscheinungen liegt, ist gegenwärtig der Beobachtung unzugänglich und lässt sich unabhängig von den Molekeln, welche die physikalischen Erscheinungen bedingen, und selbst auch unabhängig von ganzen Massen von Molekeln, mit denen man es bei den mechanischen Erscheinungen zu thun hat, gar nicht denken. Die Vorstellung von isolirten Atomen hat keinen realen Boden. Eine mechanische Veränderung lässt sich ohne eine physikalische, ebenso wie eine physikalische ohne eine chemische Veränderung wol noch vorstellen (obgleich auch eine solche Vorstellung schon unwahrscheinlich ist), aber eine chemische Veränderung ohne gleichzeitig stattfindende physikalische und mechanische Veränderungen wäre überhaupt nicht wahrnehmbar. Ins Gebiet der Physik gehörte einstmals auch die ganze Mechanik und die ganze Chemie. Heute aber haben sich dieselben von der Physik getrennt und sind selbstständig geworden. In der Zukunft lässt sich wieder eine Verschmelzung erwarten, als deren Vorläufer die Gesetze der Unvergänglichkeit des Stoffes und der Erhaltung der Energie anzusehen sind.

39) Die Flamme oder die Stelle, an welcher die Verbrennung von Gasen und Dämpfen stattfindet, ist eine komplizirte Erscheinung, «eine ganze Fabrik» wie Faraday sagt; in einer der nächsten Anmerkungen soll daher die Flamme ausführlich betrachtet werden.

40) Wenn beim Verbrennen von 1 Thl. Wasserstoff 34500 Wärmeeinheiten entwickelt werden und die Wärme den hierbei entstehenden 9 Gewichtstheilen Wasserdampf mitgetheilt wird, so muss, wenn die spezifische Wärme des letzteren gleich 0,475 angenommen wird, jede Wärmeeinheit einen Gewichtstheil Wasserdampf auf 2,1° und 9 Gewichtstheile auf $\frac{2,1}{9} = 0,23°$ erwärmen; 34500 Wärmeeinheiten folg-

In der Wirklichkeit ist die Temperatur viel niedriger, aber dennoch höher, als die, welche durch die Hitze unserer Oefen und in der gewöhnlichen Flamme erreicht wird. Die bei der Explosion von Knallgas entstehende Temperatur erreicht 2000°. Der bei so hoher Temperatur entstehende Wasserdampf muss ein wenigstens 5 mal grösseres Volum einnehmen, als das Knallgas bei gewöhnlicher Temperatur hatte. Der die Explosion des Knallgases begleitende Schall entsteht aber nicht nur infolge der Erschütterung, welche durch die schnelle Ausdehnung des erwärmten, bei der Verbrennung sich bildenden Dampfes erfolgt, sondern auch dadurch, dass sofort Abkühlung, Umwandlung der Dämpfe in Wasser und schnelle Kontraktion erfolgen.

Das Knallgas benutzt man, ebenso wie die Gemische verschiedener anderer brennbarer Gase mit Sauerstoff [41]) zur Erlangung der hohen Temperaturen, bei welchen man im Grossen solche Metalle zum Schmelzen bringen kann, die wie z. B. Platin in einem durch Kohle unter Luftzutritt geheizten Ofen nicht schmelzen. Man benutzt zu diesem Zwecke den in Fig. 59 abgebildeten Brenner, der aus zwei in einander gestellten messingenen Röhren besteht. Das innere centrale Rohr *S* führt den Sauerstoff zu, während das dasselbe umfassende Rohr *W* zur Zuführung des Wasserstoffs dient. Die beiden Gase vermischen sich

---

lich auf 7935°. Wenn Knallgas in einem geschlossenen Raume Wasserdampf bildet, so kann letzterer sich nicht ausdehnen und man wird zur Berechnung der Verbrennungstemperatur die spezifische Wärme bei konstantem Volum in Betracht zu ziehen haben; dieselbe beträgt für Wasserdampf 0,36. Diese Zahl ergibt eine noch höhere Temperatur der Flamme; in Wirklichkeit ist dieselbe jedoch viel niedriger. Von verschiedenen Beobachtern sind über diese Temperatur sehr weit auseinander gehende Angaben gemacht worden (von 1700° bis zu 2400°). Dieses erklärt sich zunächst dadurch, dass infolge verschiedener Flammengrösse die Abkühlung durch Wärmestrahlung verschieden ist, dann aber hauptsächlich dadurch, dass die Methoden und Apparate (Pyrometer) zur Bestimmung hoher Temperaturen, obgleich sie es ermöglichen über relative Temperatur-Veränderungen richtig zu urtheilen, dennoch zur Bestimmung absoluter Temperaturgrössen wenig zuverlässig sind. Indem ich die Temperatur in der Knallgasflamme auf ungefähr 2000° schätze, stütze ich mich auf die Gesammtheit der zuverlässigsten Bestimmungen.

41) Nicht nur Wasserstoff, sondern auch jedes andere brennbare Gas gibt mit Sauerstoff ein explodirbares Gemisch. Daher entsteht auch beim Entzünden eines Gemisches von Leuchtgas mit Luft Explosion. Der Druck, der bei Explosionen von Gasgemischen entsteht, kann als Triebkraft in Maschinen benutzt werden. Auf dieselbe Weise wird auch die Kontraktion, die nach der Explosion eintritt, utilisirt. Von den nach diesem Prinzipe konstruirten Motoren waren früher am bekanntesten die Gasmaschinen von Lenoir, heute sind es die von Otto. Zur Explosion benutzt man gewöhnlich ein Gemisch von Leuchtgas und Luft, in letzter Zeit auch Dämpfe brennbarer Flüssigkeiten (Kerosin, Benzin) und Wassergas (s. Kapitel 9). In der Lenoir'schen Maschine wird die Explosion des Gemisches von Leuchtgas und Luft durch den Funken einer Ruhmkorff'schen Spirale hervorgerufen, während in den neueren Maschinen das explodirbare Gemisch direkt durch die Flamme eines Gasbrenners entzündet wird.

nur am Ausgange, so dass im Apparate selbst keine Explosion erfolgen kann. Bei Benutzung dieses Brenners, verbindet man die Röhre *S* mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasometer und die Röhre *W* mit einem Gasometer, das Wasserstoff (zuweilen auch Leuchtgas) enthält. Durch Hähne lässt sich die Menge der zufliessenden Gase leicht reguliren. Die kürzeste und am meisten



Fig. 59. Gefahrloser Brenner für Knallgas. 1/2.

Wärme gebende Flamme erhält man dann, wenn auf 2 Volume Wasserstoff ein Volum Sauerstoff kommt. Der Grad der Hitze lässt sich danach beurtheilen, dass in der aus richtig zusammengesetztem Gase entstehenden Flamme dünner Platindraht sehr leicht schmilzt. Bringt man zwei ausgehöhlte Kalkstücke in der Weise zusammen, dass ein Schmelzraum entsteht, in welchen man den Knallgasbrenner einführen kann, so hat man eine Vorrichtung, in der leicht eine grössere Menge Platin geschmolzen werden kann, wenn nur für genügenden Zufluss an Sauerstoff und Wasserstoff gesorgt wird (Deville). Die Knallgasflamme kann auch zur Beleuchtung benutzt werden; an und für sich ist sie nicht leuchtend, aber in Folge ihrer hohen Temperatur bringt sie nicht schmelzbare Körper zum Glühen und entwickelt hierdurch ein sehr helles Licht. Man verwendet dazu gewöhnlich Kalk, Magnesia und Zirkon. Sehr helles und weisses Licht entsteht, wenn man ein cylinderförmiges Kalkstück in eine richtig regulirte Knallgasflamme hält. Dieses Licht ist seinerzeit zur Beleuchtung von Leuchtthürmen vorgeschlagen worden; heute benutzt man dazu meistens das seiner Beständigkeit und anderer Vorzüge wegen vortheilhaftere elektrische Licht. Das durch Glühen von Kalk in Knallgas entstehende Licht nennt man **Drummond'sches Licht.**

Die oben angeführten Fälle sind Beispiele von Verbrennungen einfacher Körper, ebensolche Erscheinungen beobachtet man aber auch bei **der Verbrennung zusammengesetzter Körper.** Das Naphtalin — ein fester Körper von der Zusammensetzung $C^{10}H^8$ — brennt in der Luft mit russender Flamme, mit sehr heller, glänzender dagegen im Sauerstoff. Ebenso verbrennen im Sauerstoff (wenn man denselben z. B. mittelst einer Röhre in die Flamme einer Lampe leitet) Weingeist, Oel und andere brennbare Körper. Die sich hierbei entwickelnde hohe Temperatur wird zuweilen in der chemischen Praxis utilisirt.

Um zu verstehen, warum die Verbrennung im Sauerstoff

schneller und unter grösserer Wärmeentwickelung vor sich geht, als in der Luft, muss in Betracht gezogen werden, dass Luft mit Stickstoff verdünnter Sauerstoff ist, daher in der Luft der Oberfläche des brennenden Körpers weniger Sauerstofftheilchen zugeführt werden, als in reinem Sauerstoff. Die Hauptursache der energischen Verbrennung im Sauerstoffe liegt in der hohen Temperatur, auf die sich der darin brennende Körper erhitzt. Betrachten wir z. B. die Verbrennung des Schwefels in der Luft und im Sauerstoffe. 1 Gramm Schwefel entwickelt beim Verbrennen, einerlei ob in der Luft oder im Sauerstoffe, 2250 Wärmeeinheiten, d. h. eine Wärmemenge, die 2250 G. Wasser auf 1° C erwärmen kann. Die Wärme wird zuerst dem durch die Vereinigung des Schwefels mit Sauerstoff entstehenden Schwefeldioxyd SO^2 mitgetheilt. Beim Verbrennen von 1 G. Schwefel entstehen 2 G. dieses Gases, d. h. der Schwefel verbindet sich mit einem G. Sauerstoff. Damit zu 1 G. Schwefel 1 G. Sauerstoff gelange, müssen gleichzeitig 3,4 G. Stickstoff zufliessen, weil in der Luft auf 23 Gewichtstheile Sauerstoff 77 Th. Stickstoff enthalten sind. Beim Verbrennen von 1 G. Schwefel in der Luft vertheilen sich die 2250 Wärmeeinheiten wenigstens auf 2 G. Schwefeldioxyd und 3,4 G. Stickstoff. Da zum Erwärmen von 1 G. Schwefeldioxyd auf 1° C 0,155 Wärmeeinheiten, also von 2 G. dieses Gases 0,31 W. E. und zum Erwärmen von 3,4 G. Stickstoff $3,4 \times 0,244$ oder 0,83 W. E. erforderlich sind, so müssen zum Erwärmen beider Gase auf 1° C $0,31 + 0,83$ oder 1,14 Wärmeeinheiten verbraucht werden. Da nun beim Verbrennen des Schwefels 2250 Wärmeeinheiten entwickelt werden, so müssten sich die Gase (wenn sich ihre spezifische Wärme nicht änderte) bis auf $\frac{2250}{1,14}$ oder 1974° C erhitzen. Die höchste Temperatur der in der Luft brennenden Schwefelflamme könnte folglich 1974° C betragen. Beim Verbrennen des Schwefels im Sauerstoff theilt sich die sich entwickelnde Wärme (2250 Einh.) nur 2 G. Schwefeldioxyd mit, daher kann die höchste Temperatur der Schwefelflamme im Sauerstoffe $= \frac{2250}{0,31}$ oder 7258° sein. Ebenso lässt sich berechnen, dass die Temperatur der in Luft verbrennenden Kohle nicht höher als 2700° sein kann, während im Sauerstoffe eine Temperatur von 10100° C e reicht werden müsste. Im Sauerstoff ist also bei Verbrennungen die Temperatur immer höher, als in der Luft, obgleich weder im ersteren, noch im letzteren Falle die berechnete Temperaturhöhe auch nur annähernd erreicht wird (vergl. das beim Knallgas Gesagte pag. 194).

Eine charakteristische, die Verbrennung vieler Körper in Gasen begleitende Erscheinung ist die **Flamme**. Schwefel, Phosphor, Natrium, Magnesium, Naphtalin und and. verbrennen, ebenso wie Wasserstoff, mit Flamme, während andere Körper, z. B.

Kohle und Eisen, bei ihrer Verbrennung keine Flamme geben. Bedingt wird das Erscheinen der Flamme durch die Fähigkeit des brennenden Körpers bei der Verbrennungstemperatur in Dämpfe oder Gase überzugehen. Schwefel, Phosphor, Natrium gehen beim Verbrennen direkt in Dampf über, Holz, Weingeist, Oel u. and. zersetzen sich dabei in gas- und dampfförmige Stoffe. Dämpfe und Gase verbrennen aber unter Flammenbildung; daher stellt *eine Flamme brennendes und durch das Brennen zum Glühen gebrachtes Gas oder Dampf* dar. Dass in der Flamme von nicht flüchtigen Körpern, z. B. Holz, flüchtige und brennbare, beim Verbrennen entstehende Körper enthalten sind, lässt sich leicht beweisen, wenn man in eine Flamme eine Glasröhre einstellt und durch dieselbe mittelst eines Aspirators Luft saugt. In den Aspirator gelangen dann ausser den Verbrennungprodukten auch noch unverbrannte Gase und Flüssigkeiten, die in der Flamme in Dampfform vorhanden sind. Der Flamme diese noch brennbaren Dämpfe und Gase zu entziehen gelingt übrigens nur dann, wenn die Glasröhre richtig *in das Innere* der Flamme hineingehalten wird, denn in der äusseren Hülle findet bereits, infolge der unmittelbaren Vermischung mit dem die Flamme umgebenden Sauerstoff vollständige Verbrennung statt [42]). Die Helligkeit einer Flamme kann sehr verschieden sein, je nachdem in derselben *feste*, im Glühen befindliche Theilchen vorhanden sind oder nicht. Die glühenden Dämpfe und Gase selbst leuchten nur wenig [43]). Die Flamme von

42) Faraday bewies dies sehr anschaulich an der Flamme einer Stearinkerze. Führt man nämlich in letztere ein gebogenes Glasrohr in der Weise ein, dass das Ende desselben sich über dem Dochte in dem dunkeln Theil der Flamme befindet, so werden die brennbaren Zersetzungsprodukte des Stearins in dem Glasrohre aufsteigen, am anderen Ende desselben sich abkühlen und in dem vorgestellten Kolben sich in Form von schweren, weissen Dämpfen ansammeln, die sich leicht entzünden lassen (Fig. 60). Bringt man das Glasrohr durch geringes Heben in den oberen leuchtenden Theil der Flamme, so erhält man im Kolben einen dichten, schwarzen, nicht brennbaren Rauch. Wird endlich das Glasrohr so weit in die Flamme gesenkt, dass es den Docht berührt, so wird sich im Kolben fast nur Stearinsäure kondensiren.



Fig. 60. Faraday's Versuch zur Bestimmung der verschiedenen Bestandtheile einer Kerzenflamme.

43) Alle durchsichtigen Körper, die das Licht gut durchlassen (d. h. wenig Licht absorbiren), sind im

brennendem Weingeist, Schwefel und Wasserstoff z. B. enthält keine festen Theilchen und ist daher durchsichtig, bleich und gibt wenig Licht [44]). Eine solche Flamme kann hell leuchtend gemacht werden, wenn man in dieselbe fein zertheilte, feste Körper bringt. Ein helles Licht erhält man z. B. durch Einführen eines dünnen Platindrahts in eine Weingeist- oder, noch besser, Wasserstoff-Flamme. Schüttet man in eine nicht leuchtende Flamme einen pulverförmigen nicht brennbaren Stoff, z. B. feinen Sand, oder bringt in dieselbe ein Bündel von Asbestfasern, so wird die Flamme gleichfalls leuchtend. Eine jede leuchtende Flamme enthält entweder feste Theilchen oder wenigstens sehr dichte, schwere Dämpfe. In Sauerstoff brennendes Natrium gibt eine gelbe, hell leuchtende Flamme. welche feste Theilchen von Natriumhyperoxyd enthält. Leuchtend ist auch die Flamme des Magnesiums, weil sich bei dessen Verbrennung feste Magnesia bildet, die ebenso ins Glühen kommt, wie der feste, nicht flüchtige Kalk, der die Helligkeit des Drummond'schen Lichtes bedingt. Die Flamme einer gewöhnlichen Kerze, des Holzes und ähnlicher Stoffe leuchtet vermittelst der sich ausscheidenden, glühenden Kohletheilchen. Dass in einer leuchtenden Flamme in der That Kohletheilchen enthalten sind, zeigt sich beim Einführen eines kalten Gegenstandes, z. B. eines Messers in dieselbe; an letzterem schlagen sich die in der Flamme befindlichen Kohletheilchen sofort in Form von Russ [45])nieder. In der äusseren Flammenhülle verbrennen die leuchtenden Kohletheilchen, wenn genug Luft zuströmt; ist aber Mangel an Luft, d. h. an Sauerstoff, so russt die Flamme, weil die Kohletheilchen unverbrannt bleiben und durch den Luftstrom aus der Flamme getragen werden [46]).

---

glühenden Zustande wenig leuchtend. Ebenso geben auch Körper, die wenig Wärmestrahlen absorbiren, beim Glühen nur wenig Wärmestrahlen ab.

44) Es unterliegt aber keinem Zweifel (nach den Versuchen von Frankland), dass sehr schwere, dichte Dämpfe oder komprimirte Gase beim Glühen desswegen leuchten, weil sie sich ihrer Dichte nach den festen und flüssigen Körpern nähern. So z. B. gibt komprimirtes Leuchtgas beim Explodiren helles Licht.

45) Leitet man Wasserstoffgas durch eine leicht flüchtige Kohlenstoffhaltige Flüssigkeit, z. B. durch Benzin (das man direkt in den Wasserstoff-Entwicklungsapparat giessen kann), so erhält man eine hell leuchtende Flamme, weil die aus dem Benzin beim Brennen entstehenden Kohletheilchen (Russ) in starkes Glühen kommen. Die auf diese Weise mit Benzin karburirte Wasserstoffflamme kann, ebenso wie die Flamme dieses Gases, wenn ein Platinnetz zum Glühen in dieselbe gebracht wird, in der Praxis zur Beleuchtung angewandt werden.

46) Die einzelnen Theile einer Flamme können mehr oder weniger deutlich unterschieden werden. Der den Docht (Fig. 61) unmittelbar umgebende Theil, in den die brennbaren Dämpfe oder Gase zuerst gelangen, ist nicht leuchtend, weil darin die Temperatur niedrig ist und der Verbrennungsprozess noch nicht angefangen hat. In der Leuchtgasflamme befindet sich dieser Theil unmittelbar über der Ausflussöffnung des Gases. In einer Kerzenflamme bilden sich die brennbaren Dämpfe und Gase durch Einwirken der Hitze auf den geschmolzenen Talg oder das Stearin, welche im Dochte aufsteigen und durch die hohe Flammentemperatur ins Glühen

Verschiedene Körper zeigen bei ihrer Vereinigung mit Sauerstoff keine Verbrennungserscheinungen oder bewirken nur eine unbedeutende Temperaturerhöhung. Dieses kann etweder dadurch bedingt sein, dass der sich mit dem Sauerstoff vereinigende Körper hierbei überhaupt nur wenig Wärme entwickelt (z. B. Quecksilber, Zinn, Blei bei hoher Temperatur oder ein Gemisch von Pyro-

---

kommen. Die Zersetzung der festen oder flüssigen Substanzen beim Entstehen einer Flamme ist ganz analog der Bildung von Zersetzungsprodukten bei der trocknen Destillation. Diese Produkte finden sich im centralen Flammentheile. Die der Flamme von aussen zuströmende Luft kann sich nicht in allen Theilen mit den Gasen und Dämpfen derselben gleichmässig vermischen; in den äusseren Flammentheil gelangt mehr Sauerstoff, als in die innern Theile. Das Eindringen von Sauerstoff ins Innere der Flamme erfolgt durch Diffusion, wobei natürlich zugleich mit dem Sauerstoff auch Stickstoff hineingelangt, wenn das Brennen in der Luft stattfindet. Bei der Vereinigung des Sauerstoffs mit den brennbaren Dämpfen und Gasen der Flamme geht die bedeutende Wärmeentwicklung vor sich, die zur Unterhaltung der Verbrennung erforderlich ist. In der Richtung von der kälteren, äusseren Lufthülle der Flamme zum Dochte derselben trifft man zuerst auf Schichten, die eine immer höhere Temperatur zeigen und dann wieder auf kältere, in welchen, infolge von mangelndem Sauerstoff-Zutritt, eine weniger vollständige Verbrennuug vor sich geht.



Fig. 61. Der innere Raum *aa* der Kerzenflamme enthält die Dämpfe und Zersetzungsprodukte des Leuchtmaterials; in dem leuchtenden Theile *efg*, in welchem sich Kohletheilchen ausscheiden, beginnt die Verbrennung und hört in dem kaum sichtbaren äusseren Flammenmantel *cbd* auf.

Im Innern einer Flamme befinden sich, wie wir soeben gesehen, noch unverbrannte Zersetzungsprodukte organischer Substanzen; aber selbst dann, wenn in die Flamme Sauerstoff eingeleitet wird, oder wenn ein Gemisch von Wasserstoff mit Sauerstoff verbrennt, enthalten diese Produkte immer auch freien Sauerstoff, weil die sich beim Verbrennen des Wasserstoffs und Kohlenstoffs organischer Verbindungen entwickelnde Temperatur so hoch ist, dass sich die Verbrennungsprodukte selbst schon theilweise zersetzen, d. h. dissoziiren; es müssen daher in der Flamme sowol Wasserstoff, als auch Sauerstoff im freien Zustande enthalten sein. Nehmen wir nun an, dass beim Brennen einer kohlenstoffhaltigen Substanz der Wasserstoff derselben in der Flamme theilweise im freien Zustande auftritt, so muss auch ein Theil des Kohlenstoffs in diesem Zustande erscheinen, weil unter sonst gleichen Bedingungen der Kohlenstoff nach dem Wasserstoff verbrennt, wie wir dieses beim Verbrennen verschiedener Kohlenwasserstoffe in Wirklichkeit sehen. Die Bildung der als Russ auftretenden Kohle wird durch Dissoziation der in der Flamme enthaltenen Kohlenstoffverbindungen bedingt. Viele Kohlenwasserstoffe namentlich solche, die viel Kohlenstoff enthalten, wie z. B. Naphtalin, brennen selbst im Sauerstoff mit russender Flamme. Der Wasserstoff verbrennt, während der Kohlenstoff, wenigstens theilweise, unverbrannt bleibt. Dieser frei werdende Kohlenstoff bedingt nun das Leuchten der Flamme. Dass sich im Innern der Flamme ein noch brennbares Gemisch befindet, lässt sich durch den folgenden Versuch beweisen, bei welchem aus einer brennenden Kohlenoxyd-Flamme mittelst eines Wasser-Aspirators ein Theil des Gases abgesaugt wird. Zu diesem Zwecke benutzt man (wie es Deville that) eine Metallröhre, durch die man Wasser fliessen lässt und in deren Wandung eine feine Oeffnung angebracht ist. Mit dieser Oeffnung stellt man die Röhre in die Flamme ein, setzt den Aspirator in Thätigkeit und bewirkt auf diese Weise, dass von dem durch die Röhre fliessenden

gallol mit Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur), oder dadurch, dass die sich entwickelnde Wärme sogleich guten Wärmeleitern z. B. Metallen mitgetheilt wird, oder endlich dadurch, dass die

---

Wasser die Flammengase mit fortgerissen und dann besonders aufgesammelt werden können. In der Röhre bilden sich nämlich Wassersäulchen mit dazwischen befindlichen Gasbläschen. Das mittelst dieser Vorrichtung aus den verschiedenen Theilen der Flamme eines Gemisches von Kohlenoxyd und Sauerstoff aufgesammelte Gas erweist sich immer als aus diesen beiden Gasen bestehend.

Bei der Explosion eines Gemisches von Wasserstoff und Kohlenoxyd mit Sauerstoff in einem abgeschlossenen Raume findet, wie aus den Untersuchungen von Deville und Bunsen hervorgeht, nicht sofort eine vollständige Verbrennung statt. Bringt man nämlich in einem geschlossenen Raume zwei Volume Wasserstoff mit einem Volum Sauerstoff zur Explosion, so erhält man niemals den Druck, der entstehen müsste, wenn sofort eine vollständige Verbrennung stattfinden würde. Nach der Berechnung müsste man bei der Explosion von Wasserstoff mit Sauerstoff einen bis zu 26 Atmosphären steigenden Druck erhalten, während derselbe in Wirklichkeit, wie durch direkte Versuche festgestellt ist, $9^1/_2$ Atmosphären nicht übersteigt. Es lässt sich dieses nur dadurch erklären, dass bei der Explosion nicht aller Sauerstoff sich sogleich mit dem brennbaren Gase vereinigt. Die Menge des verbrannten Gases lässt sich sogar nach der Grösse des entstehenden Druckes berechnen, wenn die bei der Verbrennung sich entwickelnde Wärmemenge und die spezifische Wärme aller an der Explosion theilnehmenden und entstehenden Körper bekannt ist; ebenso lässt sich folglich auch die Verbrennungs-Temperatur und der Druck, der infolge der stattfindenden Erhitzung eintritt, berechnen. Es erweist sich hierbei, dass nur ein Drittel der Gase verbrennt, während die beiden anderen Drittel bei der durch die Explosion bedingten Temperatur sich nicht verbinden können; ihre Vereinigung findet erst später bei eintretender Abkühlung statt. Eine Beimengung von Verbrennungsprodukten zu einem explosiven Gemische verhindert folglich die Verbrennung der übrigen brennbaren Gase. In Gegenwart von Kohlensäure z. B. kann Kohlenoxyd nicht vollständig verbrennen; ebenso wirkt auch ein jedes andere beigemischte Gas. In einer Flamme müssen daher in allen ihren Theilen sowol brennbare, als auch die Verbrennung unterhaltende und verbrannte Stoffe enthalten sein, also Sauerstoff, Kohlenstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe, Kohlensäure und Wasser. Folglich ist es **unmöglich sofort eine vollständige Verbrennung zu erreichen**; darin liegt aber auch der Grund der Flammen-Bildung. Damit verschiedene Mengen der brennbaren Bestandtheile in gewisser Folge verbrennen und durch das sie umgebende Mittel wieder abgekühlt werden, ist ein bestimmter Raum erforderlich, dessen verschiedene Theile verschiedene Temperatur besitzen können. Nur dort, wo die Flamme verschwindet, hört auch die Verbrennung auf. Wäre es möglich die Verbrennung auf einen Punkt zu konzentriren, so würde man eine unvergleichlich höhere Temperatur erhalten, als es unter den in der Wirklichkeit herrschenden Bedingungen geschieht. Auch das Erscheinen von Russ und Rauch erklärt sich hierdurch, weil eben eine vollständige Verbrennung nicht mit einem male, sondern nur allmählich durch eintretende Temperatur-Erniedrigung erreicht wird.

Im Vorhergehenden wurde vorausgesetzt, dass die spezifische Wärme der Verbrennungsprodukte bekannt und gleich der bei gewöhnlicher Temperatur bestimmten sei. Wenn dieses aber nicht der Fall ist, wie Berthelot und Vielle behaupten, so lässt sich auch die Menge der beim Explodiren unverbrannt zurückbleibenden Gase nicht berechnen. Quantitativ lässt sich also die Erscheinung nicht bestimmen, dass sie aber qualitativ so verläuft, wie es oben beschrieben worden, unterliegt keinem Zweifel, denn die Dissoziation der Verbrennungsprodukte bei hohen Temperaturen ist durch verschiedene Versuche sicher festgestellt worden.



Vereinigung so langsam vor sich geht, dass die auftretende Wärme sich auf die umgebenden Körper vertheilen kann. Die Verbrennung ist nur ein spezielles, besonders in die Augen fallendes Beispiel einer Vereinigung mit Sauerstoff. In derselben Weise findet die Vereinigung mit Sauerstoff auch beim Athmen statt, wobei gleichfalls Wärme entwickelt wird, freilich nicht direkt in den Lungen (wo vom Blute Sauerstoff aufgenommen und Kohlensäure abgegeben wird), sondern in den verschiedenen Geweben des Organismus (in denen der chemische Prozess der Umwandlung des Sauerstoffs in Kohlensäure vor sich geht). Lavoisier sprach dieses in folgenden charakteristischen Worten aus: «Das Athmen ist eine langsame Verbrennung.»

Eine Reaktion, bei welcher Vereinigung mit Sauerstoff stattfindet, nennt man **Oxydation**, vom griechischen ὀξύς — sauer, da hierbei (ebenso wie beim Verbrennen) öfters saure Verbindungen entstehen; daher auch die Bezeichnung des Sauerstoffs selbst (Oxygenium, oxygène). Die Verbrennung ist eine schnell verlaufende Oxydation. Langsame Oxydation in der Luft bei gewöhnlicher Temperatur erleiden: Phosphor, Eisen, Traubenwein und and. Körper. Lässt man solche Körper mit einer bestimmten Menge von Sauerstoff oder Luft in Berührung, so nimmt das Volum dieser Gase infolge der allmählich vorsichgehenden Absorption von Sauerstoff fortwährend ab. Bei langsamer Oxydation ist die Wärmeentwickelung meistens so gering, dass sie nur selten beobachtet wird, weil eben infolge des langsamen Reaktionsverlaufs und der Vertheilung der sich bildenden Wärme (durch Strahlung und andere Ursachen) die Temperaturerhöhung gewöhnlich nicht nachgewiesen werden kann. Bei der Oxydation des Weines und der Umwandlung desselben in Essig (nach der gewöhnlichen Methode) z. B. ist die Temperaturerhöhung desswegen nicht zu bemerken, weil die Wärmeentwickelung ganz allmählich während mehrerer Wochen vor sich geht; bei der Schnellessigfabrikation dagegen, bei welcher bedeutendere Mengen Wein verhältnissmässig schnell oxydirt werden, lässt sich die stattfindende Wärmeentwickelung leicht beobachten.

In der Natur findet unter dem Einfluss der Luft eine Unzahl von langsamen Oxydationsprozessen statt. Diesen Prozessen unterliegen namentlich abgestorbene Organismen und Substanzen organischen Ursprungs. Thierkadaver, Holz, Wolle, Gräser u. s. w. **faulen** und **verwesen**, indem ihre festen Bestandtheile unter dem Einfluss von Feuchtigkeit, Sauerstoff und häufig auch infolge der Entwickelung von anderen Organismen: Würmern, Schimmel, Mikroorganismen (Bakterien), in Gase übergehen. Es sind dies langsame Verbrennungsprozesse oder langsam vor sich gehende Vereinigungen mit Sauerstoff. Bekannt ist, dass beim Faulen von Mist Wärme entwickelt wird, dass feuchtes Gras, in Haufen gebracht, feuchtes

Mehl und dergl. beim Aufbewahren sich erwärmen und untauglich werden [47]). Bei allen diesen Prozessen bilden sich dieselben Verbrennungsprodukte, die auch im Rauche enthalten sind: Kohlensäuregas und Wasser. Hauptbedingung zum Stattfinden derselben wie auch von Verbrennungen ist das Vorhandensein von Sauerstoff. Durch vollständiges Abhalten von Luft werden daher diese Prozesse verhindert [48]), durch verstärkten Luftzutritt dagegen beschleunigt. Die mechanische Auflockerung des Ackerbodens durch Pflügen. Eggen und ähnliche Bearbeitung muss nicht allein der Ausbreitung der Wurzeln förderlich sein und den Boden wasserdurchlässiger machen, sondern auch den Luftzutritt erleichtern, damit die organischen Bestandtheile des Bodens verwesen, gleichsam Luft einathmen, d. h. Sauerstoff aufnehmen und Kohlensäure ausscheiden können. Eine Dessjatine (= $1,_{092}$ Hektar) guter Ackererde scheidet im Laufe eines Sommers mehr als 15 Tonnen Kohlensäuregas aus.

Langsame Oxydation in Gegenwart von Wasser erleiden nicht allein vegetabilische und animalische Substanzen, sondern auch Metalle, indem sie bekanntlich rosten. Kupfer absorbirt leicht Sauerstoff in Gegenwart von Säuren. Viele Schwefelmetalle (z. B. Kiese) oxydiren sich bei Zutritt von Luft und Feuchtigkeit sehr leicht. In der Natur finden überall langsame Oxydationsprozesse statt.

Obgleich viele einfache Körper mit gasförmigem Sauerstoff direkt unter keinen Bedingungen in Reaktion treten, so können ihre Sauerstoffverbindungen dennoch erhalten werden. Zu diesen Körpern gehören z. B. Platin, Gold, Iridium, Chlor und Jod. Zur **Oxydation** derselben benutzt man so genannte **indirekte Methoden**, d. h. man verbindet den gegebenen Körper zuerst mit einem andern Elemente und ersetzt dieses dann auf dem Wege der doppelten Umsetzung durch Sauerstoff, oder man bringt den zu oxydirenden Körper mit einem Stoffe in Berührung, der leicht Sauerstoff ausscheidet; der Sauerstoff wirkt dann im Entstehungs-Zustande. Noch besser geht die Oxydation vor sich, wenn auch der zu oxydirende

47) Mit Oel durchtränkte Baumwolle (die in Fabriken vom Reinigen der geölten Maschinen zurückbleibt) kann sich, in grossen Haufen liegend, bei der Oxydation an der Luft sogar von selbst entzünden.

48) Um Vorräthe an pflanzlichen oder thierischen Nahrungsmitteln aufzubewahren, muss man den Zutritt von Sauerstoff (und auch von Organismen-Keimen, die in der Luft schweben) zu denselben verhindern. Man benutzt zu diesem Zwecke hermetisch schliessende Gefässe, aus denen die Luft ausgepumpt wird; Gemüse trocknet man und bringt es dann in erwärmte Blechbüchsen, die gut zugelöthet werden (Konserven, Sardinen konservirt man z. B. in Oel u. s. w. Dasselbe erreicht man in manchen Fällen durch Entfernen von Wasser (z. B. beim Trocknen von Heu, Brod Früchten) oder mittelst Substanzen, welche Sauerstoff absorbiren (z. B. Schwefeldioxyd) oder welche die Entwicklung niederer Organismen verhüten, (durch Räuchern, Einbalsamiren, Einlegen in Alkohol u. s. w.)

Körper sich im Entstehungszustande befindet. Körper, die nicht direkt, sondern nur auf indirektem Wege mit Sauerstoff in Verbindung treten, besitzen öfters die Fähigkeit, den Sauerstoff, den sie bei einer doppelten Umsetzung oder im Entstehungs-Zustande absorbirt haben, leicht wieder auszuscheiden. Hierher gehören die Verbindungen des Sauerstoffs mit Chlor, Stickstoff und Platin; der Sauerstoff derselben wird schon beim Erwärmen ausgeschieden. Diese, ebenso wie andere leicht Sauerstoff ausscheidende Verbindungen benutzt man zur Darstellung von Sauerstoff und zum Oxydiren. Besonders wichtig sind in dieser Beziehung die **Oxydationsmittel**, d. h. die Sauerstoff-haltigen Verbindungen, welche in der Laboratoriums- und Fabriks-Praxis zur Uebertragung von Sauerstoff an viele andere Körper benutzt werden. An erster Stelle ist unter den Oxydationsmitteln die Salpetersäure oder das Scheidewasser zu nennen, eine an Sauerstoff reiche Verbindung, welche denselben beim Erwärmen leicht abgibt und daher viele Stoffe zu oxydiren vermag. Mehr oder weniger oxydirt werden beim Erwärmen mit Salpetersäure fast alle Metalle und organische Substanzen, die Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten. Taucht man in konzentrirte Salpetersäure glühende Kohle, so geht das Glühen auf Kosten des in der Säure enthaltenen Sauerstoffs weiter. Ebenso wie Salpetersäure wirkt auch Chromsäure; Alkohol entzündet sich beim Vermischen mit dieser letzteren. Auch Wasser kann, wenn auch nicht so auffällig, durch seinen Sauerstoff oxydiren. In vollkommen trocknem Sauerstoff wird metallisches Natrium, bei gewöhnlicher Temperatur, nicht oxydirt, im Wasser dagegen sehr leicht; in Wasserdampf verbrennt es sogar. Im Kohlensäuregase, dem Verbrennungsprodukte der Kohle, kann Kohle zu Kohlenoxyd verbrennen. Beim Verbrennen von Magnesium in Kohlensäure wird Kohle ausgeschieden. Ueberhaupt kann der in eine Verbindung getretene Sauerstoff immer wieder in eine andere übergeführt werden.

Unter **Oxyden** versteht man Produkte der Verbrennung oder Oxydation und im Allgemeinen bestimmte Sauerstoffverbindungen. Von den Oxyden verbinden sich einige entweder gar nicht oder nur mit wenigen anderen Oxyden und geben hierbei, unter sehr geringer Wärmeentwickelung, unbeständige Verbindungen. Andere dagegen verbinden sich mit vielen Oxyden, besitzen eine bedeutende chemische Energie und bilden beständige Verbindungen. Erstere, d. h. Oxyde, welche sich mit anderen gar nicht oder nur schwach verbinden, nennt man **indifferente Oxyde**; zu diesen gehören die Hyperoxyde, von denen oben die Rede war.

Salzbildende Oxyde sind solche, die sich unter einander verbinden können. Diese Oxyde lassen sich wenigstens ihren äussersten Repräsentanten nach in zwei Hauptgruppen theilen. Die eine

Gruppe bilden die Oxyde, welche sich nicht untereinander, wol aber mit denen der andern Gruppe verbinden. Hierher gehören die Oxyde der Metalle: Magnesium, Natrium, Calcium u. a. Zu der andern Gruppe, rechnet man die Oxyde, welche aus den nichtmetallischen Elementen: Schwefel, Phosphor, Kohle entstehen und mit den Oxyden der ersten Gruppe in Verbindung treten können. So z. B verbinden sich die Oxyde des Calciums und Phosphors mit einander unter grosser Wärmeentwickelung. Leitet man über Kalkstücke Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid (eines Oxydes des Schwefels), so werden diese Dämpfe vom Kalk absorbirt und es bildet sich ein Körper, den man schwefelsaures Calcium oder Gyps nennt. Die Oxyde der Metalle im Allgemeinen nennt man **basische Oxyde oder Basen** (z. B. das unter dem Namen Kalk bekannte Oxyd des Calciums CaO). **Saure Oxyde** oder **Säureanhydride** nennt man die Oxyde, denen die Fähigkeit zukommt sich mit Basen zu verbinden. Zu diesen gehört z. B. das Schwefelsäureanhydrid SO^3, das sich beim Ueberleiten eines Gemisches von Schwefligsäuregas SO^2 (das Verbrennungsprodukt des Schwefels) mit Sauerstoff über glühenden Platinschwamm bildet. Kohlensäuregas, Phosphorsäureanhydrid, Schwefligsäuregas — sind saure Oxyde, weil sie sich mit solchen Oxyden, wie Kalk oder Calciumoxyd, Magnesia oder Magnesiumoxyd MgO, Natron oder Natriumoxyd Na^2O u. a. verbinden können.

Wenn ein einfacher Körper nur ein basisches Oxyd bildet, so nennt man dasselbe einfach **Oxyd**, z. B. Calcium-, Magnesium-, Kaliumoxyd. Auch einige indifferente Oxyde bezeichnet man einfach als Oxyde, wenn sie weder den Charakter der Hyperoxyde, noch den der Säureanhydride besitzen, wie z. B. das Kohlenoxyd. Bildet ein einfacher Körper zwei basische (oder zwei indifferente, den Charakter von Hyperoxyden nicht besitzende) Oxyde, so bezeichnet man die niedere, weniger Sauerstoff enthaltende Oxydationsstufe als **Oxydul** und die höhere an Sauerstoff reichere als **Oxyd**. Beim Glühen unter Luftzuritt nimmt Kupfer an Gewicht zu und absorbirt Sauerstoff; verbinden sich hierbei 63 Gewichtstheile Kupfer mit nicht mehr als 8 Theilen Sauerstoff, so bildet sich das rothe Kupferoxydul, bei fortgesetztem Glühen jedoch und reichlicherem Luftzutritt wird mehr Sauerstoff aufgenommen und wenn mit 63 Theilen Kupfer 16 Theile Sauerstoff in Verbindung treten, so erhält man das schwarze Kupferoxyd. Die Säureanhydride bezeichnet man nach den entsprechenden Säuren, indem die niedrigere Oxydationsstufe durch die Endung «ig» unterschieden wird, z. B. Schwefelsäureanhydrid und Schwefligsäureanhydrid. Existiren noch weitere Oxydationsstufen mit Säurecharakter, so bezeichnet man dieselben durch Vorstellen der Vorwörter unter und über: also Unterchlorigsäureanhydrid mit weniger Sauerstoff, als in dem Anhydride

der chlorigen Säure und Ueberchlorsäureanhydrid mit mehr Sauerstoff, als in dem der Chlorsäure erhalten ist. Ferner bezeichnet man auch die ganze Reihe der von einem einfachen Körper gebildeten Oxydationsstufen nach der relativen, in denselben enthaltenden Sauerstoffmenge: Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Pentoxyd u. s. w.[49])

Die Oxyde selbst erleiden chemische Umwandlungen nur in wenigen Fällen; dagegen sind ihre Verbindungen mit Wasser viel reaktionsfähiger. Die meisten, jedoch nicht alle basischen und sauren Oxyde verbinden sich entweder direkt oder auf indirektem Wege mit Wasser und bilden dann **Hydrate**, d. h. Verbindungen, welche unter den entsprechenden Bedingungen in Wasser und Oxyd zerfallen können. Hydrate sind, z. B. wie wir im 1-ten Kap. gesehen, der gelöschte Kalk, sodann die Schwefel- und die Phosphorsäure. Ein Anhydrid ist, wie schon der Name andeutet, ein Hydrat, dem das Wasser (direkt oder indirekt) entzogen ist. Die sauren Hydrate nennt man **Säuren**, weil sie einen sauren Geschmack besitzen, der natürlich nur dann wahrgenommen wird, wenn sie in Wasser und folglich auch im Speichel löslich sind. Essig z. B. hat einen sauren Geschmack, weil er in Wasser lösliche Essigsäure enthält. Die Schwefelsäure, die gewöhnlichste und in der chemischen und technischen Praxis am meisten angewandte Säure, ist das Hydrat, welches sich bei der Vereinigung von Schwefelsäureanhydrid mit Wasser bildet. Ausser dem sauren Geschmack besitzen die löslichen Säuren oder sauren Hydrate die Fähigkeit einige blaue Pflanzenfarbstoffe in rothe überzuführen. Besonders wichtig ist unter diesen Farbstoffen das so häufig angewandte **Lakmus**, — welches aus verschiedenen Flechten gewonnen und auch zum Färben von Geweben benutzt wird; mit Wasser gibt es eine blaue Lösung, die durch **Säuren roth wird**[50]).

49) Manche einfache Körper bilden alle drei Arten von Oxyden, d. h. indifferente, basische und saure. Das Mangan z. B. bildet: Oxydul, Oxyd, Hyperoxyd, Mangansäure- und Uebermangansäureanhydrid, von denen aber einige nur in Verbindungen und nicht im freien Zustande bekannt sind. Die basischen Oxyde enthalten immer weniger Sauerstoff, als die Hyperoxyde und letztere weniger, als die Säureanhydride eines und desselben Elementes. In Bezug auf den Sauerstoff-Gehalt lässt sich daher die folgende normale Reihe aufstellen: 1) basische Oxyde: Oxydul und Oxyd, 2) Hyperoxyde und 3) Säureanhydride. Die meisten einfachen Körper bilden nicht alle Oxydationsstufen, einige nur eine einzige. Ausserdem existiren noch Oxyde, die durch Vereinigung von basischen und sauren Oxyden oder überhaupt von Oxyden unter einander entstehen. Genau genommen, könnte man bei einem jeden Elmente, das mehrere Oxydationsstufen bildet, annehmen, dass dessen intermediäre Oxyde durch Vereinigung eines niederen Oxydes mit einem höheren entstanden seien. Eine solche Annahme ist aber in den Fällen nicht zuzulassen, in denen das zu betrachtende Oxyd eine ganze Reihe von selbstständigen Verbindungen bildet, da Oxyde, die in der That bei der Vereinigung von zwei anderen Oxyden entstehen, solche selbstständige oder eigenartige Verbindungen nicht geben, sondern verhältnissmässig leicht in die sie zusammensetzenden Oxyde zerfallen.

50) Zur Entdeckung von Säuren und Basen wird gewöhnlich ungeleimtes oder



Die basischen Oxyde geben ebenfalls Hydrate, von denen aber nur wenige in Wasser löslich sind. Die in Wasser löslichen Hydrate werden **Alkalien** genannt, sie besitzen den der Seife und Aschenlauge eigenen sogen. alkalischen Geschmack, und die Eigenschaft, die durch Säure hervorgerufene rothe Farbe von **Lakmus wieder in die blaue** überzuführen. In Wasser leicht lösliche basische Hydrate sind die Oxyde des Kaliums und Natriums KHO und NaHO. Man nennt dieselben Aetzalkalien, weil sie sehr energisch auf thierische und pflanzliche Gewebe einwirken.

Charakteristisch für die salzbildenden Oxyde ist folglich ihre Fähigkeit sich untereinander und mit Wasser zu verbinden. Auch das Wasser muss als ein Oxyd und nicht einmal als ein indiffe-

---

Filtrirpapier, das mit einer Lakmuslösung getränkt ist, angewandt; dasselbe wird in Streifen geschnitten und als **Reagenspapier** benutzt. Beim Eintauchen in eine Säure nimmt das Reagenspapier sofort eine rothe Farbe an und kann zur Entdeckung von minimalen Mengen mancher Säuren dienen. Man erhält z. B. noch eine ganz deutliche rothe Färbung, wenn man in 1000 Gewichtstheilen Wasser nur 1 Theil Schwefelsäure auflöst; ja die Färbung ist sogar wahrnehmbar, wenn diese Lösung noch mit der 10-fachen Wassermenge verdünnt wird.

Lakmus wird in Form von blauen Stücken oder Tafeln in den Handel gebracht. Zur Bereitung der Lakmustinktur zerreibt man gewöhnlich 100 Gramm Lakmus, giesst reines kaltes Wasser auf, schüttelt, giesst das Wasser wieder ab und wiederholt dies etwa 3 mal. Nachdem man auf diese Weise leicht lösliche Beimengungen, namentlich Alkalien entfernt hat, schüttet man den ausgewaschenen Lakmus in einen Kolben, fügt 600 Gramm Wasser zu, erwärmt die Mischung und lässt sie mehrere Stunden an einem warmen Ort stehen. Darauf filtrirt man und theilt das Filtrat in zwei gleiche Theile. Die eine Hälfte färbt man mit einigen Tropfen Salpetersäure schwach roth und vermischt sie darauf wieder mit der andren Hälfte; zum Gemisch giesst man Alkohol zu und bewahrt es dann in offenen Gefässen auf (in geschlossenen verdirbt es leichter). Eine so bereitete Lakmustinktur kann direkt benutzt werden; durch Säuren wird sie roth, durch Alkalien blau gefärbt. Dampft man die Tinktur ein, so erhält man einen Rückstand, der sich unbegrenzt lange aufbewahren lässt. Zur Entdeckung von Alkalien benutzt man ebensolche Streifen von Reagenspapier, wie bei den Säuren, nur muss dasselbe durch etwas Säure schwach roth gefärbt sein; entstehende Blaufärbung weist auf ein Alkali hin. Nimmt man zu viel Säure, so erhält man ein wenig empfindliches Reagenspapier. Starke Säuren, wie z. B. Schwefelsäure rufen in der Lakmustinktur eine ziegelrothe Färbung hervor, während schwache Säuren, z. B. Kohlensäure, eine schwach weinrothe Färbung geben. Ausser Lakmuspapier benutzt man noch durch alkoholischen Kurkuma-Aufguss gefärbtes, gelbes Reagens-Papier, welches durch Alkalien braun gefärbt wird und durch Säuren seine ursprüngliche gelbe Farbe wieder zurückerhält. Zur Entdeckung von Säuren und Alkalien können noch viele andere blaue und anders gefärbte vegetabilische Pflanzenfarbstoffe benutzt werden, z. B. Aufgüsse von Kornblumen, Cochenille, Veilchen, Campecheholz u. a. Denselben Zweck erreicht man endlich auch durch verschiedene künstliche Farbstoffe. Rosolsäure $C^{20}H^{16}O^3$ und Phenolphtaleïn $C^{20}N^{14}O^4$ z. B. sind in saurer Lösung farblos, in alkalischer dagegen von rother Farbe. Cyanin, das in Gegenwart von Säuren gleichfalls farblos ist, wird durch Alkalien blau gefärbt. Alle diese Reagentien (oder **Indikatoren** von Säuren und Alkalien) sind höchst empfindlich; auf ihr Verhalten zu Säuren, Alkalien und Salzen gründen sich zuweilen besondere Methoden zur Unterscheidung verschiedener Körper von einander.

rentes betrachtet werden, weil es sich, wie wir im Vorhergehenden gesehen, sowol mit basischen, als auch mit sauren Oxyden verbindet. In dieser Beziehung ist das Wasser der Repräsentant einer ganzen Reihe von salzbildenden Oxyden, die sowol mit basischen, als auch mit sauren Oxyden in Verbindung treten können, d. h. bald die Rolle von Basen, bald die von Säuren spielen, und ihres unbestimmten Charakters wegen, als **intermediäre** Oxyde bezeichnet werden können. Beispiele solcher Oxyde sind: Aluminiumoxyd, Zinnoxyd u. and. Hinsichtlich ihrer Fähigkeit sich mit einander zu verbinden, können also die Oxyde in eine kontinuirliche Reihe gebracht werden, an deren einem Ende diejenigen Oxyde stehen die mit Säuren, nicht aber mit Basen in Verbindung treten, d. h. die basischen Oxyde, während an das andere Ende die sauren Oxyde zu stehen kommen; den Uebergang bilden die intermediären Oxyde, die sich sowol mit den erstern, als auch mit den letzteren und unter einander verbinden. Die von den Gliedern dieser Reihe untereinander gebildeten Verbindungen sind um so beständiger, ihre gegenseitige Einwirkung ist um so energischer, die dabei entwickelnde Wärmemenge um so grösser, der Salzcharakter der entstehenden Verbindung um so ausgesprochener, je weiter die Oxyde in der Reihe von einander stehen.

Die basischen und sauren Oxyde können sich wol, wie wir gesehen, direkt mit einander verbinden; doch geschieht dieses nur selten, da die meisten derselben feste oder gasförmige Körper sind. Nun sind aber diese beiden Aggregatzustände, wie wir bereits erwähnt, die für das Stattfinden chemischer Einwirkungen am wenigsten geeigneten, da bei Gasen die Elastizität und grosse Beweglichkeit der Molekeln, bei festen Körpern umgekehrt die zu geringe Beweglichkeit der Molekeln überwunden werden müssen, oder, mit anderen Worten, die für chemische Reaktionen nothwendige innige Berührung und Beweglichkeit der die reagirenden Körper bildenden Molekeln unter diesen Bedingungen fehlen. Daher treten auch die festen Oxyde viel leichter mit einander in Reaktion, wenn sie erwärmt, oder besser, geschmolzen werden. Solche Reaktionen, die übrigens in der Natur nur selten vor sich gehen, werden in der Technik bei Schmelzoperationen angetroffen, z. B. bei der Darstellung des Glases, wobei die dasselbe bildenden Oxyde sich mit einander im geschmolzenen Zustande verbinden. Sind aber die Oxyde in Verbindung mit Wasser getreten und sind die entstandenen Hydrate ausserdem noch in Wasser löslich, so erlangen die Molekeln eine grössere Beweglichkeit und folglich auch eine grössere Reaktionsfähigkeit. In der That erfolgt dann die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht und schnell. In der Natur treffen wir fortwährend auf solche Reaktionen und sehen sie auch in der Praxis sehr häufig angewandt. Bei Betrachtung der

gegenseitigen Einwirkung der Oxyde als Hydrate in Lösung, darf nicht vergessen werden, dass das Wasser selbst ein Oxyd ist und einen nicht geringen Einfluss auf die Umwandlungen, an denen es Theil nimmt, ausüben muss.

Giesst man zu einer bestimmten Menge einer Säurelösung, die mit Lakmustinktur roth gefärbt ist, allmählich eine Alkalilösung (Aetzlauge), so bleibt die rothe Farbe anfangs unverändert, fährt man aber mit dem Zugiessen fort, so geht das Roth erst in Violett und endlich, wenn die Flüssigkeit alkalisch geworden, in Blau über. Die Ursache dieser Farbenänderung ist die Bildung einer neuen Verbindung und die vor sich gegangene Reaktion nennt man **Sättigung** oder **Neutralisation** der Säure durch die Base oder auch umgekehrt: der Base durch die Säure. Eine Lösung, in welcher die sauren Eigenschaften der Säure durch die alkalischen der Base, (resp. umgekehrt) gesättigt sind, nennt man eine **neutrale** Lösung. Bei der Neutralisation findet ausser der Farbenveränderung des Lakmus noch Erwärmung, d. h. Wärmeentwicklung statt, was bereits darauf hinweist, dass zugleich eine chemische Umwandlung vor sich geht. Wird die erhaltene neutrale violette Lösung eingedampft, so erhält man, nachdem alles Wasser verdampft ist, weder die Säure noch die Base, sondern eine Verbindung, die keine saure und auch keine basische Eigenschaften, aber das krystallinische Aussehen des gewöhnlichen Kochsalses besitzt; dieselbe ist ein **Salz** im chemischen Sinne des Wortes. Ein Salz entsteht folglich bei der gegenseitigen Einwirkung einer Säure und einer Base und zwar in einem genau bestimmten Verhältnisse. Das hierbei zur Lösung angewandte Wasser dient nur dazu, den Verlauf der Reaktion zu erleichtern, denn, wie wir gesehen haben, können auch Säureanhydride sich direkt mit basischen Oxyden verbinden und es entstehen dann dieselben Salze, welche sich beim Vermischen der Lösungen der entsprechenden Säuren und basischen Hydrate bilden. Folglich ist ein Salz eine aus bestimmten Mengen einer Base und eines Säureanhydrides bestehende Verbindung, oder eine Substanz, die sich bei der gegenseitigen Einwirkung von Säuren und basischen Hydraten bildet. Im letzteren Falle scheidet sich Wasser aus, es entsteht aber dasselbe Salz. wie bei der unmittelbaren Vereinigung der wasserfreien Oxyde unter einander [51]). Fälle, in welchen aus

51) Um zu zeigen, dass bei der gegenseitigen Einwirkung eines basischen und sauren Hydrates sich wirklich Wasser ausscheidet. ersetzt man letzteres durch ein anderes indifferentes Hydrat, z. B. durch Thonerde und wendet eine Lösung von Thonerde in Schwefelsäure an; diese Lösung zeigt saure Reaktion und färbt folglich auch Lakmus roth. Andrerseits nimmt man eine Lösung derselben Thonerde in einem Alkali, z. B. in Kalilauge, die natürlich Lakmus blau färben muss. Vermischt man diese beiden Lösungen, so erhält man ein Salz, welches aus Schwefelsäureanhydrid und Kaliumoxyd zusammengesetzt ist. Gleichzeitig erhält man aber auch, ebenso wie bei der gegenseitigen Einwirkung von Hydraten, das interme-

Säuren (oder ihren Anhydriden) und Basen (basischen Oxyden und ihren Hydraten) Salze entstehen, lassen sich leicht beobachten und kommen in der Praxis fortwährend vor. Das in Wasser unlösliche Magnesiumoxyd z. B. löst sich leicht in Schwefelsäure und man erhält hierbei, nach dem Eindampfen, einen salzartigen Körper von dem bitteren Geschmacke, der allen Magnesiumsalzen eigen ist. Dieser Körper ist das Bittersalz, das auch unter dem Namen englisches Salz bekannt ist und als Abführungsmittel benutzt wird. Wird eine Lösung von Aetznatron, wie sie beim Einwirken von Natrium auf Wasser entsteht, in ein Gefäss gegossen, in welchem Kohle verbrannt wurde, oder leitet man das bei vielen Reaktionen entstehende Kohlensäuregas in Natronlauge so erhält man kohlensaures Natrium oder Soda Na^2CO^3, ein Salz, das schon öfters erwähnt wurde und das in den chemischen Fabriken im Grossen dargestellt wird. Die Reaktion, bei welcher sich die Soda bildet, lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken: $2NaHO + CO^2 = Na^2CO^3 + H^2O$. Aus den verschiedenen Basen und Säuren erhält man auf diese Weise eine grosse Menge der verschiedenartigsten Salze [52]).

---

diäre Oxyd — die Thonerde. Es lässt sich dieses deutlich beobachten, da die Thonerde in Wasser unlöslich ist und in Form eines gallertartigen Hydrates ausgeschieden wird, während die Verbindungen der Thonerde sowol mit der Säure, als auch mit dem Alkali und das aus der Vereinigung derselben entstehende Salz in Lösung bleiben.

52) Die Einwirkung der Hydrate auf einander und ihre Fähigkeit Salze zu bilden, können zur Bestimmung des Charakters von in Wasser unlöslichen Hydraten benutzt werden. Wenn z. B. ein unbekanntes Hydrat vorliegt, das in Wasser unlöslich ist und dessen Reaktion daher nicht mit Lakmus geprüft werden kann, so vermischt man dasselbe mit Wasser und fügt Säure zu (z. B. Schwefelsäure). Ist das angewandte Hydrat basisch, so wird hierbei entweder unmittelbar oder beim Erwärmen gegenseitige Einwirkung erfolgen und ein Salz entstehen. Ist dieses Salz in Wasser löslich, so erkennt man die Bildung desselben sofort daran, dass Lösung erfolgt. Wenn dagegen das entstehende Salz unlöslich ist, so beobachtet man, ob nach dem Zusatz der Säure saure Reaktion eintritt. ist dies nicht der Fall, so liegt ein basisches Hydrat vor. Selbstverständlich darf bei dieser Probe die Säure nicht im Ueberschusse zugesetzt werden; basische Hydrate sind z. B. Kupferoxyd, Bleioxyd u. a. Wirkt nun die Säure (auch bei höherer Temperatur) auf das zu untersuchende Hydrat nicht ein, so kann dasselbe keine basischen Eigenschaften besitzen und man muss daher prüfen, ob es nicht ein saures Hydrat ist. Zu diesem Zwecke fügt man anstatt der Säure ein Alkali zu und beobachtet, ob Lösung eintritt oder ob nach dem Zusatz des Alkalis die alkalische Reaktion des letzteren verschwindet. Auf diese Weise lässt sich z. B. beweisen, dass das Kieselerdehydrat eine Säure ist, weil es sich in Alkalien auflöst, in Säuren aber unlöslich ist Hat man es mit einem intermediären in Wasser unlöslichen Hydrate zu thun, so wird dasselbe sowol mit Säuren, als auch mit Alkalien in Reaktion treten. Hierher gehort z. B. das in Kalilauge und in Schwefelsäure lösliche Thonerdehydrat. Es ist aber zu beachten, dass die intermediären Oxyde im wasserfreien Zustande oft sehr beständig sind und nur schwierig salzartige Verbindungen geben. Die in der Natur in Krystallen vorkommende, wasserfreie

Die Salze gehören zu den chemischen Verbindungen, welche für die Geschichte der Chemie von besonderer Bedeutung sind und auch jetzt noch in der Wissenschaft das beste Beispiel zur Erläuterung des Begriffs einer bestimmten chemischen Verbindung bilden. In der That kommen den Salzen alle die Eigenschaften zu, welche eine solche Verbindung charakterisiren. So z. B. sind zur Bildung von Salzen immer bestimmte Mengen der betreffenden Oxyde erforderlich und die Reaktion geht unter Entwickelung von Wärme vor sich [53]). Das entstehende Salz zeigt weder den Charakter,

---

Thonerde (Aluminiumoxyd) z. B löst sich weder in Alkalien, noch in Säuren. Um krystallinische Thonerde in Lösung zu bringen, zerreibt man dieselbe zu einem feinen Pulver und schmilzt sie dann mit sauren beim Erhitzen sich nicht verändernden Verbindungen z. B. saurem schwefelsauren Kalium zusammen.

Der Grad der **Affinität** oder **chemischen Energie** der Oxyde und ihrer Hydrate ist sehr verschieden. Einige Oxyde, die äussersten Glieder der Reihe, wirken sehr energisch auf einander ein, unter Entwicklung einer bedeutenden Wärmemenge; auch beim Einwirken auf intermediäre Oxyde entwickeln diese Oxyde noch Wärme, wie wir das bei der Vereinignng von Kalk oder Schwefelsäure mit Wasser sahen. Die aus solchen Oxyden entstehenden Salze sind beständig, schwer zersetzbar und besitzen meist sehr charakteristische Eigenschaften. Anders verhalten sich die Verbindungen der intermediären Oxyde unter einander und manchmal selbst mit den äussersten Gliedern der Reihe. Wie viel Thonerde man auch in Schwefelsäure lösen möge, niemals wird man die Säure sättigen können — die Lösung wird immer eine saure Reaktion behalten. Ebenso wenig kann durch Lösen von Thonerde die alkalische Reaktion einer Alkalilösung aufgehoben werden.

53) Zur Beurtheilung der Wärmemenge, die sich bei der Bildung von Salzen entwickelt, führe ich die folgende Tabelle mit den von Berthelot uud Thomsen gegebenen Daten für stark mit Wasser verdünnte Lösungen von Alkalien nnd Säuren an. Die Zahlen sind in grossen Calorien, d. h. in Tausenden von Wärmeeinheiten angegeben. Es werden z. B. nach der Tabelle 49 Gramm Schwefelsäure H^2SO^4 in schwacher wässriger Lösung beim Vermischen mit einer ebenso verdünnten Lösung von soviel Aetznatron NaHO, damit das neutrale Salz entstehe (d. h. aller Wasserstoff der Schwefelsäure durch Natrium erzetzt werde), 15800 Wärmeeinheiten entwickeln.

	49 Thl. H^2SO^4	63 Thl. HNO^3
NaHO	15,8	13,7
KHO	15,7	13,8
NH^3	14,5	12,5
CaO	15.6	13,9
BaO	18,4	13,9
MgO	15,6	13,8
FeO	12,5	10,7?
ZnO	11,7	9,8
Fe^2O^3	5,7	5,9

Diese Zahlen dürfen nicht als Neutralisationswärmen angesehen werden, weil noch der Einflus des Wassers in Betracht zu ziehen ist. So z. B. entwickeln Schwefelsäure und Aetznatron beim Lösen in Wasser sehr viel Wärme, das aus ihnen entstehende schwefelsaure Natrium dagegen nur wenig, folglich wird die Wärmeentwicklung im wasserfreien Zustande eine andere sein, als in dem der Hydrate. Wenn schwache Säuren sich mit derselben Alkalimenge verbinden, die

noch besitzt es die physikalischen Eigenschaften der dasselbe bildenden Oxyde. Das gasförmige Kohlensäureanhydrid z. B. bildet feste Salze, in denen die Elastizität des Gases vollständig verschwunden ist[54]).

Salz ist somit, nach dem Vorhergehenden, eine Verbindung von basischen und sauren Anhydriden oder Oxyden oder das Resultat der unter Ausscheidung von Wasser stattgefundenen Wechselwirkung der Hydrate dieser Oxyde. Aber auch nach andern Methoden können Salze gewonnen werden. Basische Oxyde entstehen, wie wir gesehen haben, aus Metallen, Säureoxyde dagegen meist aus Metalloiden. Nun aber vereinigen sich Metalle mit Metalloiden zu Verbindungen, durch deren Oxydation wieder Salze entstehen können: Eisen z. B. verbindet sich leicht mit Schwefel zu Schwefeleisen, welches an der Luft, namentlich in Gegenwart von Wasser, Sauerstoff anzieht und hierbei in das Salz übergeht, welches auch bei der direkten Vereinigung der Oxyde des Eisens und Schwefels oder der Hydrate dieser beiden Oxyde entsteht. Unzulässig ist daher die Annahme, dass in einem Salze die Elemente von Oxyden enthalten seien und dass ein Salz nothwendigerweise aus zwei Arten von Oxyden bestehe. Zu demselben Schlusse gelangt man beim Betrachten der anderen Methoden, nach welchen Salze entstehen können. Viele Salze z. B. gehen mit Metallen in doppelte Umsetzungen ein, bei welchen das reagirende Metall an die Stelle des im Salze befindlichen Metalles tritt. In einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer oder Kupfervitriol wird z. B. durch Eisen das Kupfer verdrängt und ein neues Salz, das schwefelsaure Eisenoxydul gebildet. Die Entstehung der Salze aus ihren Oxyden ist, folglich, nur eine

---

auch bei der Bildung von neutralen Schwefel- oder Salpetersäuresalzen verbraucht wird, so ist hierbei die Wärmeentwickelung immer geringer. Mit Aetznatron z. B. entwickelt Kohlensäure 10,2, Blausäure 2,9, Schwefelwasserstoffsäure 3,9 Cal. Da nun auch schwache Basen (z. B. Fe^2O^3) weniger Wärme entwickeln als starke, so ist in dieser Beziehung ein allgemeiner Zusammenhang zwischen den thermochemischen Daten und der Affinität auch hier, wie wir das bereits in anderen Fällen sahen (s. Kap. 2. Anm. 7), nicht zu verkennen, was uns jedoch noch nicht das Recht gibt, nach der Bildungswärme der Salze in schwachen Lösungen über den Affinitäts Grad der Elemente eines Salzes zu einander zu urtheilen. Besonders deutlich offenbart sich dieses darin, dass das Wasser viele Salze zersetzt, und umgekehrt bei deren Bildung ausgeschieden wird.

54) Beim Lösen von Kohlensäure in Wasser entwickelt sich Wärme; die Lösung dissoziirt aber leicht und scheidet nach dem Henry-Dalton'schen Gesetze (Kap. 1. S. 89) Kohlensäure CO^2 aus. In Natronlauge löst sich Kohlensäure entweder zu dem neutralen Salze Na^2CO^3, das kein CO^2 ausscheidet oder zu dem sauren Salze $NaHCO^3$, das unter Ausscheidung von CO^2 dissoziirt. Beim Lösen von Kohlensäuregas in Salzlösungen können beide Fälle vorkommen (s. Kap. 2. Anm. 38). Es offenbart sich hier die Stetigkeit der Uebergänge zwischen Verbindungen von verschiedener Beständigkeit. Würde man eine scharfe Grenze zwischen Lösungen und chemischen Verbindungen ziehen, so würden die in Wirklicheit existirenden natürlichen Uebergänge ausser Acht gelassen werden.



besondere Darstellungsmethode, neben welcher es noch viele andere gibt; daher kann ein Salz nicht als eine Verbindung von zwei Oxyden unter einander angesehen werden. In der Schwefelsäure lässt sich, wie wir gesehen, der Wasserstoff direkt durch Zink ersetzen und hierdurch das schwefelsaure Zink erhalten; auf dieselbe Weise kann auch in vielen anderen Säuren der Wasserstoff durch Zink, Eisen, Natrium, Kalium und eine ganze Reihe ähnlicher Metalle ersetzt werden, wobei die entsprechenden Salze entstehen. In allen diesen Fällen ersetzt das Metall in der Säure den Wasserstoff und aus dem Hydrate erhält man ein Salz. In diesem Sinne ist ein **Salz als eine Säure zu betrachten, in welcher der Wasserstoff durch ein Metall ersetzt ist.** Diese Definition verdient schon darum den Vorzug, weil sie sich unmittelbar auf die einfachen Körper und nicht auf deren Sauerstoffverbindungen bezieht. Aus derselben folgt, dass Säure und Salz eigentlich zu einer und derselben Art von Verbindungen gehören, nur mit dem Unterschiede, dass eine Säure Wasserstoff und ein Salz Metall enthält. Ausserdem gewährt die gegebene Definition noch den Vortheil, dass sie sich auch auf die Säuren anwenden lässt, die keinen Sauerstoff enthalten; solcher Säuren gibt es, wie wir später sehen werden, eine ganze Reihe. Elemente, wie Chlor und Brom, bilden nämlich mit Wasserstoff Verbindungen, aus denen durch Ersetzung des Wasserstoffs Körper erhalten werden, die ihren Reaktionen und Eigenschaften nach ganz analog den Salzen sind, welche aus Oxyden entstehen. Zu diesen Körpern gehört z. B. das Kochsalz NaCl, welches durch Ersetzen des Wasserstoffs im Chlorwasserstoff HCl durch metallisches Natrium ebenso erhalten werden kann, wie das schwefelsaure Natrium Na^2SO^4 aus der Schwefelsäure. Die Aehnlichkeit dieser beiden Produkte ist schon aus ihrem Aussehen, ihrer neutralen Reaktion und dem ihnen eigenen Salzgeschmack zu ersehen, ebenso wie die Aehnlichkeit des Chlorwasserstoffs mit der Schwefelsäure aus der sauren Reaktion, dem sauren Geschmack und der Fähigkeit Basen zu sättigen und mit einigen Metallen Wasserstoff auszuscheiden, — Eigenschaften, die beiden Säuren gemeinsam sind.

Zu den wichtigsten Eigenschaften der Salze muss noch ihre mehr oder weniger leichte **Zersetzbarkeit beim Einwirken des galvanischen Stromes** gezählt werden. Je nachdem welches Salz und in welcher Form es angewandt wird, ob in Lösung oder im geschmolzenen Zustande, ist das Resultat dieser Zersetzung ein sehr verschiedenes Indessen lässt sich annehmen, dass jedes Salz durch den galvanischen Strom in der Weise zersetzt wird, dass am elektronegativen Pole das Metall auftritt, während am positiven Pole alle andern Bestandtheile des Salzes erscheinen. (Analog wird auch das Wasser zersetzt, indem am negativen

Pole der Wasserstoff und am positiven der Sauerstoff auftritt). Lässt man den galvanischen Strom z. B. auf schwefelsaures Natrium in wässriger Lösung einwirken, so erscheint an dem elektronegativen Pole: Natrium und an dem positiven: Sauerstoff und Schwefelsäureanhydrid; da aber das Natrium, wie wir sahen, Wasser unter Bildung von Wasserstoff und Aetznatron zersetzt, so erhält man am negativen Pole, an Stelle des Natriums, Wasserstoff und Aetznatron in der Lösung. Das am positiven Pole entstehende Schwefelsäureanhydrid verbindet sich natürlich mit dem Wasser zu Schwefelsäure und man erhält daher an diesem Pole die Säure und Sauerstoff[55]). Wenn das sich beim Einwirken des Stromes ausscheidende Metall nicht die Fähigkeit besitzt Wasser zu zersetzn, so erscheint es im freien Zustande. Bei der Zersetzung des schwefelsauren Kupfers z. B. erscheint an der Kathode Kupfer, während am positiven Pole Sauerstoff und Schwefelsäure auftreten. Befestigt man an dem positiven Pole eine Kupferplatte, so oxydirt der sich entwickelnde Sauerstoff das Kupfer zu Kupferoxyd, das von der Schwefelsäure gelöst wird. Auf diese Weise wird also am positiven Pole Kupfer gelöst und am negativen wieder niedergeschlagen, d. h. es findet gleichsam eine Uebertragung des Kupfers von einem Pole zum anderen statt. Auf dieser Erscheinung beruht die Galvanoplastik [56])

Für die wichtigsten und allgemeinen Eigenschaften aller Salze (auch derjenigen, welche, wie das Kochsalz, keinen Sauerstoff enthalten), lässt sich daher ein gemeinsamer Ausdruck finden, wenn man von der Vorstellung ausgeht, dass jedes Salz aus einem Metalle M und einem Halogen X besteht. Man bezeichnet also ein Salz durch die allgemeine Formel MX. Im gewöhnlichen Kochsalz ist das Metall — Natrium und das Halogen — das

55) Diese Zersetzung lässt sich sehr leicht beobachten, wenn man in ein U-förmig gebogenes Glasrohr eine durch Lakmustinktur gefärbte Losung von schwefelsaurem Natrium bringt und in beide Schenkel die Elektroden einer galvanischen Batterie taucht. Beim Durchleiten des Stromes wird sich dann die den negativen Pol umgebende Losung infolge der Bildung von Aetznatron blau färben, während am positiven Pole die entstehende Schwefelsäure das Erscheinen der rothen Färbung bedingen wird.

56) Andere Salze erleiden beim Einwirken des galvanischen Stromes eine viel komplizirtere Zersetzung. Wenn z. B. das im Salze enthaltene Metall eine hohere Oxydationsstufe bildet, so kann dieselbe am positiven Pole durch die Einwirkung des sich entwickelnden Sauerstoffs erscheinen. So entstehen beim Einwirken des galvanischen Stromes auf die Salze des Silbers, Bleies und Mangans die Hyperoxyde dieser Metalle. In vielen Fällen wird die Erscheinung noch verwickelter, wenn das sich am negativen Pole ausscheidende Metall auf das in Lösung befindliche und dem Strome ausgesetzte Salz einwirkt. Indessen lassen sich alle bis jetzt bekannten Fälle der Zersetzung von Salzen durch den galvanischen Strom in der oben angegebenen Regel zusammenfassen, nach welcher am negativen Pole das Metall und am positiven Pole alles das erscheint, was mit dem Metall verbunden ist.



Element Chlor. Im schwefelsauren Natrium Na^2SO^4 hat man wieder das Metall — Natrium und als Halogen — die zusammengesetzte Gruppe SO^4. Dieselbe Gruppe findet man in dem Kupfervitriol, in welchem das Metall — Kupfer ist. Diese Vorstellung, nach welcher jedes Salz aus Metall und Halogen besteht, erklärt also auf eine einfache Weise **die Fähigkeit der Salze mit andern Salzen in doppelte Umsetzungen einzugehen,** welche in einem Austausch der in den Salzen befindlichen Metalle bestehen. Diese Austausch-Fähigkeit ist eine der Grundeigenschaften der Salze. Wenn zwei aus verschiedenen Metallen und Halogenen bestehende Salze, sei es in Lösung, im geschmolzenen Zustande oder auf irgend eine andere Weise, mit einander in Berührung kommen, so findet zwischen den Metallen der Salze immer ein mehr oder weniger weit gehender Austausch statt. Bezeichnet man das eine Salz durch MX und das andere durch NY, so gehen dieselben, wenn sie mit einander in Reaktion treten, entweder vollständig oder nur theilweise in die zwei neuen Salze MY und NX über. Wir sahen z. B. in der Einleitung, dass beim Mischen der Lösungen von Kochsalz NaCl und Höllenstein $AgNO^3$ ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag von Chlorsilber AgCl entsteht, während in der Lösung ein neues Salz — das salpetersaure Natrium $NaNO^3$ gebildet wird. Der gegenseitige Austausch der Metalle bei doppelten Umsetzungen von Salzen macht es verständlich, dass auch die Metalle selbst, im freien Zustande, auf Salze einwirken können; so z. B. scheidet Zink aus Säuren Wasserstoff aus, und aus Kupfervitriol wird durch Eisen Kupfer ausgeschieden. Die Bedingungen, unter welchen die Metalle sich gegenseitig verdrängen und sich an die Halogene vertheilen, werden im 18-ten Kapitel unter Zugrundelegung der von Berthollet noch zu Anfang dieses Jahrhunderts in die Wissenschaft eingeführten Begriffe betrachtet werden.

Nach dem Vorhergehenden lässt sich eine Säure als ein Wasserstoffsalz definiren. Das Wasser selbst, H^2O, kann demnach als ein Salz betrachtet werden, in welchem der Wasserstoff entweder mit Sauerstoff oder mit dem Wasserreste, d. h. mit der Gruppe OH verbunden ist; für das Wasser ergibt sich dann die Formel HOH und für die Alkalien oder basischen Hydrate die Formel MOH. Die Gruppe OH, der **Wasserrest**, den man auch **Hydroxyl** nennt, kann als ein Halogen betrachtet werden. das dem Chlor des Kochsalzes analog ist, nicht nur weil das Element Chlor und die Gruppe OH in vielen Fällen einander ersetzen und sich mit einem und demselben Elemente verbinden, sondern weil auch das freie Chlor in vielen Beziehungen und Reaktionen dem Wasserstoffhyperoxyde welchem die Zusammensetzung des Hydroxyls zukommt, sehr ähnlich ist. Die basischen Hydrate sind daher gleichfalls Salze, und zwar basische oder solche, die aus einem Metalle und Hydroxyl

bestehen, z. B. das Aetznatron NaOH. **Saure Salze** nennt man solche, in welchen nur ein Theil des Säure-Wasserstoffs durch Metall ersetzt ist. Schwefelsäure H^2SO^4 z. B. gibt mit Natrium nicht nur das neutrale Salz Na^2SO^4, sondern auch das saure Salz $NaHSO^4$. In einem **basischen Salze** ist das Metall nicht nur mit dem Halogen einer Säure, sondern auch mit dem Wasserreste eines basischen Hydrates verbunden, Wismuth z. B. gibt ausser dem neutralen salpetersauren Salze $Bi(NO^3)^3$, auch das basische Salz $Bi(OH)^2(NO^3)$. Da die basischen und sauren Salze, welche den Sauerstoffsäuren entsprechen, gleichzeitig Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, so können sie diese beiden letzteren in Form von Wasser ausscheiden und **Anhydrosalze** geben, welche natürlich mit den Verbindungen der neutralen Salze mit sauren oder basischen Anhydriden identisch sein werden. Dem oben erwähnten schwefelsauren Natrium entspricht das Anhydrosalz $Na^2S^2O^7$, welches mit dem Salze, das aus $2NaHSO^4$ durch Abgabe von Wasser H^2O entsteht, identisch ist. Die Wasser-Ausscheidung erfolgt hier und oft auch in andern Fällen direkt beim Erwärmen, daher nennt man solche Salze auch — Pyrosalze; das eben erwähnte Anhydrosalz $Na^2S^2O^7$ z. B. wird pyroschwefelsaures Natrium genannt; dasselbe kann aber auch als das neutrale Salz Na^2SO^4 plus Schwefelsäureanhydrid SO^3 betrachtet werden. **Doppelsalze** nennt man solche, in welchen entweder zwei Metalle, z. B. $KAl(SO^4)^2$ oder zwei Halogene enthalten sind [57]).

57) Die oben gegebene Definition der Salze als Verbindungen von Metallen (von einfachen oder zusammengesetzten, wie das Ammonium NH^4) mit Halogenen (einfachen, wie Chlor oder zusammengesetzten, wie die Cyangruppe oder der Schwefelsäurerest SO^4), Verbindungen, die in doppelte Umsetzungen eingehen können, wird alles das zusammenfassen, was wir von den Salzen wissen; doch hat sich diese Definition nur allmählich ergeben, nachdem verschiedene *Theorien über die chemische Struktur der Salze* aufgestellt und wieder verlassen worden waren.

Die Salze gehören zu den Körpern, die in der Praxis schon längst bekannt und daher in vielen Beziehungen längst erforscht sind. Ursprünglich machte man übrigens keinen Unterschied zwischen Basen, Säuren und Salzen. Bis zur Mitte des 17-ten Jahrhunderts, als Glauber viele Salze auf künstlichem Wege darstellte, waren meist nur in der Natur vorkommende Salze bekannt. Nach diesem Chemiker ist auch das schwefelsaure Natrium, von dem schon öfters die Rede war, Glaubersalz genannt worden. Neutrale, basische und saure Salze wurden zuerst von Rouelle unterschieden, der auch die verschiedene Einwirkung von Säuren, Alkalien und Salzen auf Pflanzenfarbstoffe beobachtete; doch verwechselte derselbe noch viele Salze mit Säuren. Uebrigens muss man eigentlich auch heute noch jedes saure Salz als Säure betrachten, weil ein solches Salz Wasserstoff enthält, der durch Metalle ersetzt werden kann (d. h. Säurewasserstoff). Die von Rouelle aufgestellte Unterscheidung der Salze wurde von Baumé bestritten, welcher behauptete, dass nur neutrale Salze wirkliche Salze sind, während basische Salze einfach Gemische von neutralen Salzen mit Basen und saure Salze solche von neutralen Salzen mit Säuren seien; nach Baumé sollte aus diesen Gemischen die Säure oder die Base



Da in der Natur Sauerstoffverbindungen vorwalten, so muss man, nach dem Vorhergehenden zu urtheilen, voraussetzen, dass hauptsächlich Salze und nicht Säuren oder Basen anzutreffen sein werden, da diese beiden letzteren, wenn sie vereinzelt auftreten sollten, namentlich infolge des überall eindringenden Wassers immer zusammmentreffen müssten, wobei sie sich natürlich zu Salzen verbinden würden. In der That findet man in der Natur

---

durch blosses Auswaschen entfernt werden können. Rouelle kommt das Verdienst zu, die Salze genauer erforscht und seine Ansichten über dieselben in fesselnden Vorlesungen verbreitet zu haben. Wie die meisten Chemiker der damaligen Zeit, benutzte er keine Wage und beschränkte sich auf qualitative Untersuchungen. Die ersten quantitativen Untersuchungen von Salzen führte um dieselbe Zeit **Wenzel**, Director der Freiberger Bergwerke in Sachsen aus. Bei der Erforschung der doppelten Umsetzungen von Salzen bemerkte Wenzel, dass hierbei aus einem neutralen Salze immer wieder ein neutrales Salz entstehe, und bewies sodann, durch Wägungen, dass dieses dadurch bedingt werde, dass zur Sättigung einer gegebenen Menge einer beliebigen Base mit verschiedenen Säuren, von letzteren immer eine solche Menge erforderlich sei, die auch eine jede andere Base sättigen könne. Beim Mischen von zwei neutralen Salzen in wässriger Lösung, z. B. von schwefelsaurem Natrium nnd salpetersaurem Calcium geht die doppelte Umsetzung vor sich, weil sich das wenig lösliche schwefelsaure Calium ausscheidet. Die Reaktion bleibt neutral, wie viel auch immer von den beiden Salzen zugesetzt werden mag. Folglich wird bei der gegenseitigen Ersetzung der Metalle der neutrale Charakter der Salze nicht verändert; denn dieselbe Schwefelsäure-Menge, die das Natron sättigt, genügt auch zum Sättigen des Kalkes und die den Kalk sättigende Salpetersäure-Menge kann auch das Natron sättigen, welches in Verbindung mit Schwefelsäure das schwefelsaure Natrium bildet. Wenzel hatte bereits die Ueberzeugung, dass in der Natur kein Stoff verschwinden kann, denn er brachte in seinen Vorlesungen über die chemische Verwandtschaft der Körper Korrekturen in den Fällen an, wo sich die bei einer Umsetzung erhaltenen Gewichtsmengen geringer erwiesen, als die, welche zum Versuche genommen worden waren. Obgleich Wenzel das Gesetz, nach welchem die doppelten Umsetzungen von Salzen verlaufen, genau erkannt hatte, so war es ihm aber noch nicht gelungen zu bestimmen, in welchen Mengen Säuren und Basen auf einander einwirken. Dieses erkannte erst zu Ende des vorigen Jahrhunderts Richter, welcher die Gewichtsmengen von Basen, die Säuren sättigen, und die Säure-Mengen, die zur Sättigung von Basen erforderlich sind, bestimmte. Hierbei erhielt er bereits ziemlich richtige Zahlen, seine Schlussfolgerungen waren aber falsch. Er behauptete nämlich, dass die Mengen der Basen, die zur Sättigung einer Säure erforderlich sind, sich in einer arithmetischen Progression verändern, die Säure-Mengen, die eine Base sättigen, dagegen in einer geometrischen. Richter entdeckte auch die Fällbarkeit der Metalle aus den Lösungen ihrer Salze durch andere Metalle und bemerkte, dass hierbei die neutrale Reaktion der Lösung nicht aufgehoben wird. Sodann bestimmte er die Gewichtsmenge der sich gegenseitig ersetzenden Metalle und wies darauf hin, dass Silber aus seinen Salzen durch Kupfer und dieses letztere durch Zink und eine ganze Reihe anderer Metalle verdrängt werde. Die Metallmengen, die sich gegenseitig ersetzen können, nannte er **äquivalente**, d. h. gleichwerthige Mengen.

Richter gab die Richtigkeit der von Lavoisier gemachten Entdeckungen zu, hielt sich aber noch an die Phlogistontheorie, infolge dessen seinen Lehren die nöthige Klarheit fehlte; darin ist wol auch der Grund zu sehen, warum er keine Anhänger fand. Erst die Arbeiten des schwedischen Gelehrten **Berzelius** brachten Licht in die Untersuchungen von Wenzel und Richter und führten zu Erklärungen



überall Salze vor. Nur geringe Mengen von Salzen sind aber in Thieren und Pflanzen enthalten, was auch ganz natürlich ist, da die Salze, als letzte Produkte chemischer Einwirkungen, nur zu wenigen Umwandlungen fähig sind. Die Salze können nur relativ wenig chemische Energie enthalten, da schon bei der Bildung der Oxyde und dann bei der gegenseitigen Vereinigung der letzteren die in den Elementen enthaltene Energie (in

---

im Sinne der Anschauungen von Lavoisier und des bereits von Dalton entdeckten Gesetzes der multiplen Proportionen. Wenn man die Ergebnisse der von Berzelius in dieser Richtung ausgeführten, zahlreichen, durch ihre Genauigkeit bemerkenswerthen Untersuchungen auf die Salze anwendet, so lässt sich das folgende Gesetz der Aequivalente aufstellen: *ein jedes Metall ersetzt in einer Säure durch das ihm eigene Aequivalent je einen Gewichtstheil Wasserstoff*; wenn daher Metalle sich gegenseitig ersetzen, so verhalten sich ihre Gewichtsmengen wie ihre Aequivalente. Ersetzt wird z. B. 1 Thl. Wasserstoff durch 23 Thl. Natrium, 39 Thl. Kalium, 12 Thl. Magnesium, 20 Thl. Calcium, 28 Thl. Eisen, 108 Thl. Silber, 33 Thl. Zink u. s. w.; wenn daher Silber durch Zink verdrängt wird, so treten an die Stelle von 108 Thl. Silber 33 Thl. Zink oder 33 Zink werden durch 23 Thl. Natrium ersetzt u. s. w.

Die Lehre von den Aequivalenten wäre deutlich und einfach, wenn ein jedes Metall nur eine Verbindungsstufe mit Sauerstoff oder nur je ein Salz mit jeder Säure bilden würde. Da aber viele Metalle mehrere Oxydationsstufen geben, in welchen verschiedene Aequivalente angenommen werden müssen, so treten Komplikationen ein. Das Eisen z. B. bildet Oxydulsalze, in denen sein Aequivalent 28 beträgt, ausserdem ist aber noch eine andere Reihe von Salzen vorhanden, in welchen das Aequivalent des Eisens zu $18^{1}/_{3}$ angenommen werden muss, also Salze, welche weniger Eisen, und folglich mehr Sauerstoff enthalten und welche einer höheren Oxydationsstufe — dem Eisenoxyd entsprechen. Bei der direkten Einwirkung von metallischem Eisen auf Säuren entstehen zuerst Eisenoxydulsalze welche durch weitere Oxydation in Eisenoxydsalze übergeführt werden können; aber dieses Verhalten ist nur ein spezieller Fall. Beim Kupfer, Quecksilber und Zinn entstehen unter verschiedenen Bedingungen Salze, die verschiedenen Oxydationsstufen dieser Metalle entsprechen. Es müssen also vielen Metallen in ihren verschiedenen Salzen, d. h. in solchen, die verschiedenen Oxydationsstufen entsprechen auch verschiedene Aequivalente zugeschrieben werden und es lässt sich daher auch nicht einem jeden einfachen Körper ein bestimmtes Aequivalentgewicht beilegen Aus diesem Grunde ist auch der Begriff des Aequivalents der in der Geschichte der Chemie eine so wichtige Rolle gespielt hat, heute beim Studium der Chemie nur als ein einführender Begriff anzusehen, der, wie weiter gezeigt werden wird, einem höheren, allgemeineren Begriffe unterordnet werden muss.

Die Entwicklung der chemischen Theorien befand sich lange Zeit hindurch in enger Verbindung mit der Lehre von den Salzen. Eine deutlichere Vorstellung von der Natur dieser Verbindungen gewann erst Lavoisier und Berzelius entwickelte dieselbe systematisch. Nach der ihren Ansichten zu Grunde liegenden Theorie, die in der Chemie unter dem Namen **Dualismus** bekannt ist, wurde angenommen, dass alle zusammengesetzten Verbindungen, namentlich Salze, aus je zwei Theilen bestehen. Die Salze wurden als Verbindungen von basischen Oxyden (Basen) mit sauren Oxyden (d. h. mit Säureanhydriden, die damals Säuren genannt wurden) angesehen; dementsprechend stellen die Hydrate Verbindungen derselben wasserfreien Oxyde mit Wasser dar. Man verstand diese Definition nicht nur in dem Sinne, dass sie die gewöhnlichste Bildungsweise der Salze anzeige (was ja vollkommen richtig ist), sondern man sah in ihr auch einen Ausdruck für die

Form vom Wärme) abgegeben wird. In den Organismen gehen aber ununterbrochen verschiedenartige und energische chemische Umwandlungen vor sich, deren die Salze, die nur doppelte Umsetzungen leicht erleiden, gar nicht fähig sind. Dennoch sind Salze in den Organismen ein niemals fehlender Bestandtheil. Die Knochen z. B. enthalten phosphorsaures Calcium, der Traubensaft — saures weinsaures Kalium (Weinstein), einige Flechten — viel oxalsaures

---

wirkliche Vertheilung der Elemente in ihren Verbindungen und eine Erklärung der Eigenschaften dieser Verbindungen. In dem schwefelsauren Kupfer setzte man als die beiden nächsten Bestandtheile: Kupferoxyd und Schwefelsäureanhydrid voraus. Es war dies eine Hypothese. Die Entwicklung derselben fiel mit der **elektrochemischen Hypothese** zusammen, nach welcher angenommen wurde, dass die beiden Bestandtheile einer Verbindung dadurch zusammengehalten werden, dass der eine Theil (das Säureanhydrid) elektronegative, der andere dagegen (in den Salzen die Base) elektropositive Eigenschaften besitze. Beide Theile ziehen sich gegenseitig als Körper von entgegengesetzten Elektrizitäten an. Nun erhält man aber bei der Zersetzung der Salze im geschmolzenen Zustande durch den galvanischen Strom immer das freie Metall. Daher ist die oben im Texte entwickelte Anschauung über die Zusammensetzung und Zersetzung der Salze, welche man die **Theorie der Wasserstoffsäuren** nennt, viel wahrscheinlicher, als die Voraussetzung. nach der die Salze aus Basen und Säureanhydriden bestehen. Aber auch die Theorie der Wasserstoff-Säuren ist eine dualistische Hypothese, die der elektrochemischen nicht widerspricht, sondern eher eine Modifikation derselben darstellt. Der Dualismus datirt von Rouelle und Lavoisier, die elektrochemische Betrachtungsweise wurde mit besonderem Eifer von Berzelius ausgearbeitet und die Theorie der Wasserstoffsäuren zuerst von Davy und dann von Liebig.

Diese hypothetischen Vorstellungen erleichterten die Forschung, verallgemeinerten die erworbenen Resultate und dienten als Ausgangspunkte zu weiteren Betrachtungen. So lange es sich nur um Salze handelte, blieb es fast gleichgültig, welche dieser Hypothesen angenommen wurde, aber man übertrug sie von den Salzen auch auf andere Substanzen und überhaupt auf alle zusammengesetzten Körper. Der Dualismus und Elektrochemismus suchten überall zwei polar entgegengesetzte Bestandtheile und strebten danach alle chemischen Reaktionen durch elektrische und ähnliche Gegensätze zu erklären. Man nahm z. B. an, dass das Zink ein elektropositiveres Element als der Wasserstoff sei, weil dasselbe den Wasserstoff aus Säuren verdrängt; hierbei übersah man aber, dass unter anderen Bedingungen der Wasserstoff das Zink verdrängen kann, wie z. B. beim Glühen von Zinkoxyd im Wasserstoffstrome. Chlor und Sauerstoff wurden für Elemente gehalten, die dem Wasserstoff polar entgegengesetzt seien, weil beide mit letzterem leicht in Verbindung treten. Nun kann aber der Wasserstoff sowol durch Chlor, als auch durch Sauerstoff ersetzt werden und zwar, was besonders bemerkenswerth ist, behalten bei einer solchen Ersetzung des Wasserstoffs durch Chlor die Kohlenstoffverbindungen z. B. ihre chemischen Eigenschaften und selbst ihre äussere Form, wie Laurent nud Dumas nachwiesen. Solche Thatsachen erschütterten den Dualismus und namentlich das elektrochemische System und man begann im Gegensatz zu den genannten Hypothesen zur Erklärung der Reaktionen nicht den polaren Unterschied der Körper, sondern den Gesammteinfluss aller Elemente auf die Eigenschaften der entstehenden Verbindungen in Betracht zu ziehen. Bei der Widerlegung der in der vorhergehenden Periode herrschenden Lehren, die den inzwischen neu entdeckten Thatsachen nicht mehr genügen konnten, blieb aber die Wissenschaft nicht stehen; es trat eine neue Lehre auf, eine Lehre welche die Grundlage der heutigen Chemie bildet und welche unter dem Namen der **Unitätstheorie** bekannt ist.

Calcium, die Muscheln der Weichthiere — kohlensaures Calcium u. s. w. Dagegen zeichnen sich sowol das Wasser, als auch der Boden. in denen keine energischen chemischen Prozesse vor sich gehen, durch einen reichen Gehalt an Salzen aus. Das Wasser der Ozeane und alle anderen Wasser (s. Kap. I.) enthält verschiedene Salze, während im Boden, in den Gesteinen der Erdkruste, in der Lava von Vulkanen und in den Meteorsteinen Salze der Kieselsäure, namentlich Doppelsilikate, vorwalten. Der Feldspath z. B. ist ein Doppelsilikat des Kaliums und Aluminiums. Salzartige Körper sind auch die Kalksteine, aus welchen oft ganze Gebirge und Erdschichten bestehen; diese Kalksteine bestehen grösstheils aus kohlensaurem Calcium $CaCO^3$.

Wir finden also den Sauerstoff im freien Zustande und in den verschiedenartigsten Verbindungen von verschiedener Beständigkeit, angefangen von leicht zersetzbaren Salzen, wie das Berthollet'sche oder der Salpeter, bis zu den beständigsten Kieselerdeverbindungen im Granite. Denselben Unterschied in der Beständigkeit sahen wir auch bei den Verbindungen des Wassers und des Wasserstoffs. In allen seinen Formen bleibt aber der Sauerstoff als Element, als Stoff immer ein und derselbe, er erscheint nur in verschiedenen chemischen Zuständen, welche mit den verschiedenen physikalischen Aggregatzuständen ein und desselben Körpers verglichen werden können. Einen neuen chemischen Zustand des Sauerstoffs werden wir im nächsten Kapitel bei der Beschreibung des Ozons und Wasserstoffhyperoxyds kennen lernen. In diesen beiden Körpern tritt die Energie des Sauerstoffs beson-

---

Nach dieser Theorie üben in einem zusammengesetzten Körper alle Elemente gemeinsam ihren Einfluss aus, ohne dass sie sich zu polar entgegengesetzten Bestandtheilen gruppiren. Dieselbe betrachtet also das schwefelsaure Kupfer einfach als eine bestimmte Verbindung von Kupfer, Schwefel und Sauerstoff; sie sucht ferner durch Zusammenstellen und Vergleichen der in ihren Eigenschaften und Reaktionen ähnlichen Verbindungen zu bestimmen, welchen Einfluss ein jedes Element auf die gesammten Eigenschaften seiner Verbindungen ausübt. In den meisten Fällen führt die Unitätstheorie zu ähnlichen Ergebnissen, wie auch die oben angeführte Hypothese, in einzelnen Fällen jedoch gelangt sie zu Schlüssen, die dem Dualismus und seinen Folgerungen direkt entgegengesetzt sind. Auf solche Fälle stösst man besonders oft bei der Betrachtung von Körpern, die komplizirter als die Salze sind, wie z. B. die organischen, kohlenstoffhaltigen Verbindungen. Doch das Hauptverdienst und die Stärke der Unitätslehre liegt nicht in diesem, freilich höchst wichtigen Uebergange von einer künstlichen zu einer natürlichen Systematik, und in der Zusammenfassung einer Menge von zahlreichen Reaktionen typischer Körper unter einfache Gewichtspunkte, sondern darin, dass durch dieselbe der Begriff der **Molekel** in die Wissenschaft eingeführt wurde. Die aus dem Begriffe der Molekel sich ergebenden Schlussfolgerungen werden in zahlreichen Fällen vollkommen gerechtfertigt, so dass die Mehrzahl der Chemiker unserer Zeit den Dualismus verliessen und die Unitätslehre annahmen, die auch diesem Werke zu Grunde gelegt ist. Als Begründer der Unitätslehre sind Laurent und Gerhardt anzusehen.



ders deutlich hervor und wir werden in denselben neue chemische Verhältnisse und den Reichthum an Formen, in welchen ein Stoff erscheinen kann, kennen lernen.

Viertes Kapitel.

Ozon und Wasserstoffhyperoxyd. Dalton's Gesetz.

Schon im vorigen Jahrhundert beobachtete Van Marum, dass Sauerstoff, wenn er in einem Glasrohr der Einwirkung einer Reihe elektrischer Funken ausgesetzt wird, einen eigenthümlichen Geruch annimmt und die Eigenschaft erhält sich mit Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur zu verbinden Diese erste Beobachtung wurde später durch viele andere Versuche bestätigt. Wenn eine Elektrisirmaschine in Thätigkeit ist, wobei sich Elektrizität in der Luft verbreitet oder durch dieselbe hindurch geht, so bemerkt man gleichfalls diesen Geruch der einem besonderen, sich aus dem Sauerstoff der Luft bildenden Körper eigen ist. Im Jahre 1840 untersuchte Schönbein (Professor in Basel) diesen riechenden Körper genauer und zeigte, dass derselbe auch bei der Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom zugleich mit dem Sauerstoff am positiven Pole auftritt, dass er ferner bei der Oxydation von Phosphor in feuchter Luft und überhaupt bei der Oxydation sehr vieler Körper entsteht und daher sich stets in der Atmosphäre vorfindet, trotzdem er höchst unbeständig ist und in hohem Grade die Fähigkeit besitzt andere Körper zu oxydiren. Wegen seines charakteristischen Geruch's (nach Krebsen) wurde dieser Körper, der übrigens nur im Gemenge mit Sauerstoff bekannt ist, **Ozon** (vom griechischen ὄζω, ich rieche) genannt. Schönbein beschrieb die charakteristischen Eigenschaften des Ozons — seine Fähigkeit viele Stoffe, darunter sogar Silber, zu oxydiren und hierbei ganz wie der Sauerstoff zu wirken, nur mit dem Unterschiede, dass das Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch in vielen Fällen wirkt, in welchen gewöhnlicher Sauerstoff unter denselben Temperaturbedingungen ohne Wirkung bleibt. Es genügt z. B. darauf hinzuweisen, dass das Ozon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell Silber, Quecksilber, Kohle, Eisen oxydirt. Ursprünglich wurde angenommen, dass das Ozon ein neuer, einfacher oder zusammengesetzter Stoff sei, doch die sorgfältigsten Untersuchungen zeigten bald, dass es nur in seinen Eigenschaften veränderter Sauerstoff ist. Besonders entscheidend war in dieser Hinsicht die Beobachtung, dass ozonhaltiger Sauerstoff beim Durchleiten durch ein auf 250° erhitztes Rohr vollständig in gewöhnlichen



Sauerstoff übergeht, während umgekehrt reiner Sauerstoff durch die Einwirkung elektrischen Funken bei niedriger Temperatur Ozon gibt (Marignac und De la Rive). Somit war durch die Umwandlung des Ozons in Sauerstoff und durch seine Darstellung aus Sauerstoff (durch Analyse und Synthese) bewiesen, dass das Ozon nichts anders ist, als der uns schon bekannte Sauerstoff in einem besonderen Zustande, d. h. mit besonderen, dem gewöhnlichen Sauerstoff nicht zukommenden Eigenschaften Bei allen Darstellungsmethoden des Ozons wird aber nur ein Theil des Sauerstoffs, und zwar ein relativ unbedeutender in diesen Zustand übergeführt, gewöhnlich unter 1 pCt., selten 2 pCt., und nur unter besonders günstigen Bedingungen bis zu 20 pCt. Die Ursache liegt in dem Umstande, dass *bei der Bildung von Ozon aus Sauerstoff Wärme absorbirt wird*. Wenn in einem Kalorimeter ein Körper in ozonisirtem Sauerstoff verbrannt wird, so entwickelt sich mehr Wärme, als beim Verbrennen in gewöhnlichem Sauerstoff; nach Berthelot ist die Differenz der in beiden Fällen entwickelten Wärmemengen sehr bedeutend, auf je 48 Theile Ozon beträgt sie 29600 cal.; diese Wärmemenge wird also beim Uebergange von 48 Th. Sauerstoff in Ozon absorbirt und bei der umgekehrten Verwandlung wieder frei gesetzt. Daher muss auch der Uebergang des Ozons in Sauerstoff (als exothermische Reaktion, ebenso leicht vor sich gehen, wie eine Verbrennung, was auch in der That der Fall ist, da schon bei 250° das Ozon vollständig in Sauerstoff übergeht. Jede Temperaturerhöhung kann folglich die Zersetzung des Ozons bewirken und da bei der elektrischen Entladung die Temperatur sich erhöht, so haben wir bei einer solchen Entladung die Bedingungen sowol für die Entstehung, als auch für die Zersetzung des Ozons vor uns. Die Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon muss, als *umkehrbare Reaktion*, eine Grenze erreichen, wenn zwischen den Produkten der beiden entgegengesetzten Reaktionen ein Gleichgewichtszustand sich herstellt; sie ist also den *Dissoziationserscheinungen* analog und es muss daher auch eine Temperatur Erniedrigung der Bildung einer grösseren Menge von Ozon förderlich sein [1]). Ferner ergibt sich hieraus, dass es zur Darstellung von Ozon vortheilhafter ist, nicht die elektrische Ent-

1) Diese Ansicht, die ich schon 1878 (s. Moniteur scientifique) auf Grund des komplizirteren Charakters der Ozon-Molekel im Vergleich mit der des Sauerstoffs (s. weiter unten) und des grösseren Wärmevorraths im Ozon ausgesprochen hatte, fand ihre experimentelle Bestätigung in den Untersuchungen von Mailfert (1880), welcher zeigte, dass in einem Liter Sauerstoff durch die stille Entladung der Ozongehalt bei 0° auf 14 Milligramm, bei —30° auf 60 Milligramm gebracht werden kann, besonders aber in den Bestimmungen von Chappuis und Hautefeuille (1880), welche fanden, dass in der Kälte, bei —25°, die stille Entladung bis 20 pCt. Sauerstoff in Ozon verwandelt, während bei 20° nicht über 12 pCt. und bei 100° weniger als 2 pCt. Ozon erhalten werden.



ladung durch Funken (welche die Temperatur erhöhen) [2]), sondern die allmähliche, stille Entladung, das Ausströmen von Elektrizität, zu benutzen [3]). Die verschiedenen, *Ozonisatoren* genannten, Apparate zur Darstellung von Ozon aus Sauerstoff durch Einwirkung von Elektrizität bestehen daher alle aus Leitern — Metallblättchen (z. B. Stanniol) oder Lösungen von Schwefelsäure (mit Chromsäure), welche durch dünne Glaswände von einander getrennt sind, zwischen denen die stille Entladung stattfindet [4]), während in dem Zwischenraum gleichzeitig Sauerstoff (oder Luft) hindurchstreicht Im Apparat von Berthelot (Fig. 62) wird in das Glas *F* und das Rohr *A* Schwefelsäure gegossen und mit den Polen einer Elektrizitätsquelle (einer Induktionsspirale) verbunden. Das Rohr *A* wird in das weitere Glasrohr *B*, in dessen Hals es eingeschliffen ist, gesetzt und dieses in die in *F* befindliche Säure getaucht. Die stille Entladung findet durch die dünnen Glaswandungen der Cylinder *A* und *B*, auf ihrer gesammten Oberfläche statt; wird nun Sauerstoff durch das an den Boden von *B* angeschmolzene gebogene Rohr *C* in den ringförmigen Raum zwischen *A* und *B* geleitet, so wird er hier ozonisirt, tritt dann aus dem

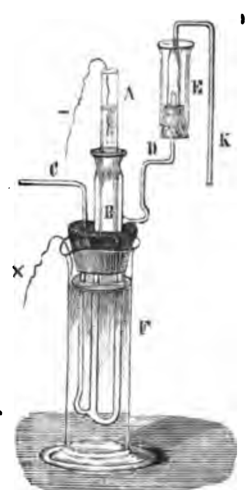


Fig. 62. Berthelot's Apparat zur Darstellung von Ozon durch Einwirken der stillen Entladung.

2) Eine Reihe von elektrischen Funken lässt sich erhalten mit Hilfe der gewöhnlichen Elektrisirmaschine, der Elektrophormaschinen von Holtz, Teplow u. a., der Leydener Flaschen, der Ruhmkorff'schen Induktionsspirale u. s. w., d. h. unter solchen Bedingungen, wo entgegengesetzte Elektrizitäten sich an den Spitzen von Leitern ansammeln können und bei genügender Spannung die Entladung durch einen Nichtleiter — Luft oder Sauerstoff — erfolgt.

3) Eine stille Entladung nennt man eine solche Vereinigung entgegengesetzter statischer (Spannungs-) Elektrizitäten, welche (gewöhnlich zwischen grösseren Oberflächen) gleichmässig, langsam und ruhig, ohne Funken erfolgt (wie z. B. bei einer Vertheilung von Elektrizität). Licht wird bei der stillen Entladung nur im Dunklen sichtbar. Eine merkliche Temperaturerhöhung findet bei dieser Entladung nicht statt und es bildet sich daher eine grössere Menge Ozon. Bei längerem Hindurchgehen der stillen Entladung wird das Ozon aber dennoch zersetzt. — Um eine merkliche Wirkung der stillen Entladung zu erzielen, muss dieselbe auf möglichst grossen Oberflächen erfolgen, folglich müssen auch Elektrizitätsquellen von grosser Stärke angewandt werden. Am besten wählt man eine Induktionsspirale, die auf eine sehr bequeme Weise unter Anwendung eines schwachen galvanischen Stromes statische Elektrizität von bedeutender Intensität liefert.

4) Einer der ersten Apparate zur Ozonisirung von Sauerstoff mittelst der stillen Entladung war der von Babo konstruirte. Dieser Apparat, der bis jetzt noch zu den besten gehört, besteht aus einer grossen Anzahl (etwa 20 und mehr) langer dünnwandiger capillarer Glasröhren, die an einem Ende zugeschmolzen sind. Nachdem durch die offenen Enden der Capillaren Platindrähte in der Weise eingegestellt sind, dass sie die ganze Länge der Capillaren einnehmen und mit einem Ende

Rohr *D* heraus und kann in andere Apparate übergeführt werden [5]).

Die **Eigenschaften des Ozons**, welches auf eine der erwähnten Weisen dargestellt wurde [6]), unterscheiden dasselbe in vielen Hinsichten von dem Sauerstoff. Das Ozon entfärbt Indigo, Lakmus u. v. a. Farben sehr schnell, indem es sie oxydirt. Silber wird

---

noch herausragen, werden auch die offenen Enden der Capillare zugeschmolzen, d. h. die Platindrähte werden eingeschmolzen, und alle Röhren in der Weise zu einem Bündel vereinigt, dass die eine Hälfte der Röhren mit den Platindrahtenden nach der einen Seite, die andere Hälfte — nach der anderen zu liegen kommt. Ein solches Bündel (40 Capillare müssen vereinigt einen Durchmesser von nicht über 10 mm. haben) wird in ein genügend weites Glasrohr eingeführt, die Platindrähte an beiden Enden des Bündels von Capillaren werden zu zwei gemeinsamen Leitern vereinigt und diese in das umgebende Glasrohr eingeschmolzen. Die beiden Leiter werden mit einer Induktionsspirale vereinigt und durch das Glasrohr Sauerstoff oder Luft durchgeleitet Aus reinem Sauerstoff wird Ozon in grösserer Menge und frei von Stickstoffoxyden erhalten, während beim Durchleiten von Luft auch der Stickstoff zum Theil oxydirt wird. Die Beobachtung lehrt, dass bei niedriger Temperatur grössere Mengen Ozon sich bilden. Da das Ozon Kork und Kautschuck angreift, so muss der ganze Apparat aus Glas bestehen. Bei Anwendung einer starken Induktionsspirale und 40 Capillaren findet eine so starke Ozonisirung statt, dass das Gas beim Einleiten in eine Jodkaliumlösung nicht nur das Jod frei macht, sondern dasselbe weiter zu jodsaurem Kalium oxydirt, so dass nach etwa fünf Minuten das zum Einleiten des Gases dienende Rohr von Krystallen dieses schwerlöslichen Salzes verstopft wird

In der Mehrzahl der Ozonisatoren werden zwei Glasrohre mit Stanniolbekleidung angewandt und das Sauerstoffgas in den ringförmigen Zwischenraum, wo die stille Entladung vor sich geht, geleitet.

5) Um andere Apparate mit dem Ozonisator zu verbinden, dürfen Kautschuk, Quecksilber, Kitt u. dgl. nicht angewandt werden, da sie vom Ozon angegriffen werden und dasselbe zersetzen. Der Verschluss kann, nach dem Vorschlage von Brodie, mit Hilfe von Schwefelsäure, welche auf das Ozon nicht einwirkt, hergestellt werden. Zu diesem Zwecke setzt man auf das Ende des Rohres *D* mittelst eines Propfens das weite Rohr *E* so auf, dass ein Stück von *D* aus dem Propfen hervorragt. Auf den Propfen giesst man zunächst eine Schicht Quecksilber (um ihn vor der Wirkung der Schwefelsäure zu schützen) und auf dieses Schwefelsäure. Das zur Ableitung des ozonisirten Gases bestimmte Glasrohr, welches eine glockenförmige Erweiterung besitzt, wird mit diesem erweiterten Ende über das Ende von *D* in die Schwefelsäure gestülpt. Auf diese Weise wird ein vollständig hermetischer Verschluss hergestellt. Das Rohr *A* ist in den Hals des Cylinders *B* ebenfalls hermetisch eingeschliffen, so dass das durch *C* eintretende Gas nur durch *D* und *E* entweichen kann.

6) Nur die oben beschriebene Methode ist gut untersucht. Eine Beimengung von Stickstoff, sogar von Wasserstoff und insbesondere von Fluorsilicium erwies sich bei dieser Methode als der Bildung und Konservirung des Ozons günstig. Von anderen Darstellungsmethoden des Ozons seien folgende erwähnt: 1) Bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur wird ein Theil des Sauerstoffs in Ozon umgewandelt. Lässt man z. B. bei gewöhnlicher Temperatur einige Stangen weissen Phosphors, theilweise in warmes Wasser getaucht, in einem geräumigen Gefäss stehen, so nimmt die Luft im Gefässe Ozongeruch an. Es muss übrigens bemerkt werden, dass wenn Luft in Abwesenheit von Wasser längere Zeit mit Phosphor in Berührung gelassen wird — das gebildete Ozon vom Phosphor wieder

von Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, während gewöhnlicher Sauerstoff es selbst bei höherer Temperatur nicht verändert: wird ein blankes Silberblech in ozonisirten Sauerstoff gebracht, so schwärzt es sich (infolge der Oxydation) sehr bald. Das Ozon wird vom Quecksilber energisch absorbirt unter Bildung von rothem Oxyd; es verwandelt viele niedere Oxydationsstufen in die entsprechenden höheren, z. B. schweflige Säure in Schwefelsäure, Stickoxydul in Stickoxyd, Arsenigsäureanhydrid (As^2O^3) in Arsensäureanhydrid (As^2O^5) u. s. w. [7]). Besonders charakteristisch für das Ozon ist seine Wirkung auf Jodkalium. Sauerstoff wirkt auf dieses Salz nicht ein, während das Ozon beim Einleiten in eine Jodkaliumlösung **Jod ausscheidet** und das Kalium in Aetzkali, das in Lösung bleibt, überführt: $2KJ + H^2O + O = 2KHO + J^2$. Da mit Hilfe von Stärkekleister die geringsten Mengen freien Jods leicht entdeckt werden können, indem letzteres mit der Stärke eine Verbindung von intensiv dunkelblauer Färbung gibt, so lassen sich selbst Spuren von Ozon durch eine Mischung von Jodkalium und Stärke nachweisen [8]). Zerstört, d. h. in gewöhnlichen Sauerstoff umge-

---

zerstört wird. 2) Wird Kaliumhyperoxyd mit konzentrirter Schwefelsäure übergossen (ist die Säure mit nur $^1/_{10}$ Wasser verdünnt, so findet schon keine Bildung von Ozon statt), so wird bei niedriger Temperatur ozonhaltiger Sauerstoff ausgeschieden und zwar ist die Ozonmenge grösser, als die, welche mittelst des elektrischen Funkens oder durch Einwirkung von Phosphor erhalten werden kann. 3) Ozon kann auch beim Zersetzen von übermangansaurem Kalium durch konzentrirte Schwefelsäure, besonders unter Zusatz von Baryumhyperoxyd, erhalten werden.

Die von Gorup-Besanez beobachtete Erscheinung, dass Ozon sich bei langsamem Verdunsten grosser Wassermengen bildet, ist bis jetzt noch nicht ganz zweifellos festgestellt. In der Nähe von Gradirwerken ist die Luft bedeutend ozonreicher, als in einiger Entfernung von denselben. Hiermit steht auch der Umstand im Zusammenhange, dass die Luft am Meeresstrande relativ viel Ozon enthält. Ozon soll sich auch unter den normalen Bedingungen der Athmung von Pflanzen bilden, was übrigens noch vielfach bestritten wird.

7) Ozon entzieht dem Chlorwasserstoff seinen Wasserstoff und das freigewordene Chlor kann dann Gold in Lösung bringen. Brom. Jod und viele andere Stoffe werden von Ozon direkt oxydirt, während gewöhnlicher Sauerstoff auf sie nicht einwirkt. Ammoniak NH^3 wird vom Ozon zu salpetrig- (und salpeter-) saurem Ammonium oxydirt: $2NH^3 + O^3 = NH^4NO^2 + H^2O$; diese Salze erscheinen daher in Form eines Nebels, wenn man einen Tropfen Aetzammoniak in ozonhaltiges Gas bringt. Das Ozon führt Bleioxyd in Bleidioxyd, farbloses Thalliumoxydul in braunes Thalliumoxyd über (letztere Reaktion wird zum Nachweis von Ozon angewandt). Schwefelblei PbS wird von Ozon in schwefelsaures Blei $PbSO^4$ übergeführt, in einer neutralen Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul $MnSO^4$ gibt Ozon einen braunen Niederschlag von Mangandioxyd, in saurer Lösung wird dieses Salz sogar zu Uebermangansäure $HMnO^4$ oxydirt. Von den Oxydationsprozessen, welche das Ozon in organischen Stoffen hervorruft, sei die Umwandlung von Aether $C^4H^{10}O$ in Aethylhyperoxyd erwähnt, eine Verbindung, die (nach Berthollet's Beobachtungen) unter Explosion sich zersetzt und bei der Einwirkung von Wasser Weingeist C^2H^6O und Wasserstoffhyperoxyd H^2O^2 gibt.

8) Diese Reaktion wird auch gewöhnlich zum Nachweis von Ozon angewandt, und zwar benutzt man meistens Papier, das mit Lösungen von Jodkalium und

wandelt, wird das Ozon nicht nur beim Erhitzen, sondern auch bei längerem Aufbewahren, besonders in Gegenwart von Aetzalkalien, Manganhyperoxyd, Chlor u. s. w.

Obgleich also das **Ozon dieselbe Zusammensetzung hat wie der Sauerstoff**, so unterscheidet es sich von diesem letzteren durch seine Unbeständigkeit und seine Fähigkeit viele Stoffe **sehr energisch**, schon bei gewöhnlicher Temperatur **zu oxydiren**, analog dem Sauerstoff gewisser unbeständiger zusammengesetzter Körper oder dem Sauerstoff im Entstehungszustande.

An dem Ozon und dem Sauerstoff zeigt sich demnach, dass ein und derselbe und zwar elementare Stoff in zwei verschiedenen Zuständen existiren kann und dass die Eigenschaften eines Körpers, sich verändern können, ohne Veränderung in seiner Zusammensetzung, die bei einem einfachen Körper schon an und für sich ausgeschlossen ist. Solche Fälle sind in grosser Anzahl bekannt und man bezeichnet diese Erscheinung — die Verschiedenheit der Eigenschaften bei ein und derselben elementaren Zusammensetzung — als **Isomerie**. Die Ursache der Isomerie ist offenbar im innersten Wesen der Materie zu suchen; ihre Erforschung ist von grösster Bedeutung für die Wissenschaft und hat schon zu Resultaten von unerwarteter Tragweite geführt. Die Verschiedenheit von Körpern, welche aus verschiedenen Elementen oder auch aus denselben Elementen, aber in verschiedenen Mengenverhältnissen, bestehen, ist leicht begreiflich, weil die Summe unseres Wissens zwingend zu der Annahme führt, dass zwischen einfachen Körpern und Elementen ein fundamentaler Unterschied besteht. Wenn aber in zwei Körpern Qualität und Quantität der Elemente (also die chemische Zusammensetzung) die nämlichen, ihre Eigenschaften aber verschieden sind, so reicht der Begriff des Elementes und des zusammen-

---

Stärke getränkt ist. Dieses **ozonometrische** oder Jodstärkepapier wird in feuchtem Zustande von Ozon blau gefärbt, und zwar ist die Intensität dieser Blaufärbung eine verschiedene, je nach der Dauer der Einwirkung und dem Ozongehalt eines Gases. Man kann sogar bis zu einem gewissen Grade nach der Färbung die Ozonmenge schätzen, wenn man vorläufige Versuche mit bekannten Ozonmengen angestellt hat.

Das ozonometrische Papier wird folgendermaassen dargestellt: man löst 1 g. neutralen Jodkaliums in 100 g. destillirten Wassers, schüttelt diese Lösung mit 10 g. Stärke zusammen und erhitzt die Mischung, bis die Stärke verkleistert ist. Mit diesem Kleister bestreicht man Streifen von Filtrirpapier und trocknet dieselben. Das Jodstärkepapier wird nicht nur von Ozon, sondern auch von vielen anderen oxydirenden Stoffen, z. B. Stickstoffoxyden und Wasserstoffhyperoxyd, gebläut. Houzeau hat daher vorgeschlagen mit Jodkaliumlösung getränktes rothes Lakmuspapier anzuwenden, das in Gegenwart von Ozon von dem sich bildenden KHO blau gefärbt wird. Um sicher zu sein, tränkt man nur einen Theil des Papiers mit Jodkalium, feuchtet das ganze an und bringt es in das auf Ozon zu prüfende Gas; enthält letzteres Alkali (Ammoniak), so wird auch der nicht mit Jodkalium getränkte Theil des Papiers blau. Ein Reagens, welches Ozon von Wasserstoffhyperoxyd deutlich zu unterscheiden ermöglichte, gibt es nicht, daher können geringe Mengen dieser beiden Stoffe (z. in der Luft) leicht verwechselt werden.

gesetzten Körpers nicht hin zur Erklärung der verschiedenartigen Eigenschaften der Naturkörper in ihrer Gesammtheit. Die Isomerie zeigt, dass die Eigenschaften und Umwandlungen der Stoffe durch etwas Anderes, tiefer im Wesen der Materie Liegendes, nicht blos durch die Zusammensetzung dieser Stoffe, bestimmt werden.

Es fragt sich nun, was die Isomerie des Ozons mit dem Sauerstoff — die besonderen Eigenschaften des Ozons — bedingt, worin sein Unterschied vom Sauerstoff besteht, abgesehen von dem verschiedenen Energievorrath, der ein Ausdruck der Eigenthümlichkeiten des Ozons ist. Diese Fragen haben seit Langem die Forscher beschäftigt und zu den verschiedensten genauen und mehrfach geprüften Beobachtungen geführt; die Untersuchungen waren dabei hauptsächlich auf die Volumverhältnisse bei der Entstehung und Zersetzung des Ozons gerichtet. Um den Leser mit dem Gange der Forschungen auf diesem Gebiet bekannt zu machen, theile ich die 1866 in den «Comptes rendus» der französischen Akademie der Wissenschaften erschienene Abhandlung von Soret im Auszuge mit:

«Was uns bis jetzt in Bezug auf die Volumverhältnisse des Ozons bekannt ist, lässt sich in Folgendem zusammenfassen:

«1) Gewöhnlicher Sauerstoff erleidet beim Uebergange in Ozon unter dem Einflusse der Elektrizität eine Volumverminderung», wie dies Andrews und Tait gezeigt haben.

«2) Bei der Einwirkung von ozonisirtem Sauerstoff auf Jodkalium oder andere oxydirbare Substanzen wird das Ozon zerstört, das Volum des Gases bleibt aber unverändert.» In der That haben die Untersuchungen von Andrews, Soret, Babo u. a. gezeigt, dass die Sauerstoffmenge, welche vom Jodkalium bei der Einwirkung von Ozon absorbirt wird, gleich ist der ursprünglichen Volumverminderung des Sauerstoffs bei seiner Umwandlung in Ozon, d. h. bei der Absorption von Ozon wird das Volum nicht verändert. Man könnte daraus schliessen, dass das Ozon, so zu sagen, kein Volum einnimmt, dass seine Dichte unendlich gross ist.

«3) Bei der Einwirkung von Hitze auf ozonisirten Sauerstoff und dem Uebergange desselben in gewöhnlichen Sauerstoff findet eine Zunahme des Volums statt. Diese Volumvergrösserung entspricht (nach denselben Forschern) der Sauerstoffmenge, welche bei der Zersetzung des Ozons an Jodkalium abgegeben wird.»

«4) Diese keinem Zweifel unterliegenden Versuchsergebnisse führen zu dem Schluss, dass das Ozon in einem mehr verdichteten Zustande sich befindet, als der Sauerstoff, und dass bei der oxydirenden Wirkung des Ozons gerade die Menge Substanz ausgeschieden wird, um welche das Ozon sich vom gewöhnlichen Sauerstoff unterscheidet.»

Stellen wir uns vor (sagt Weltzien), dass *n* Volume Ozon aus *n* Vol. Sauerstoff in Verbindung mit noch *m* Vol. desselben Kör-

pers bestehen und dass bei seiner oxydirenden Wirkung das Ozon *m* Vol. Sauerstoff abgibt, während *n* Vol. gewöhnlichen Sauerstoffs zurückbleiben, so werden alle oben angeführten Thatsachen leicht erklärlich — andernfalls müsste man annehmen, dass das Ozon eine unendliche Dichte besitze. «Die Dichte des Ozons lässt sich nicht durch direktes Wägen eines bestimmten Volums des Gases bestimmen, da es nicht gelingt das Ozon in reinem Zustande zu erhalten. Das Ozon ist immer mit einer sehr grossen Menge Sauerstoff gemengt Daher war es nothwendig solche Substanzen zu benutzen, welche Ozon absorbiren, ohne es zu zerstören, jedoch keinen Sauerstoff aufnehmen. Dann konnte aus der Verminderung des Volums bei der Einwirkung des Lösungsmittels auf das Gas im Vergleich mit der Sauerstoffmenge, welche das Ozon an Jodkalium abgibt, die Dichte des Ozons bestimmt werden. Gleichzeitig musste auch die Volumvergrösserung bei der Zersetzung eines bekannten Volums von Ozon durch Hitze benutzt werden» (Soret). Soret fand im Terpentinöl und dem ätherischen Zimmtöl zwei Lösungsmittel, welche die oben erwähnten Eigenschaften besitzen. «Wird ozonisirter Sauerstoff mit Terpentinöl behandelt, so beobachtet man, dass das Ozon verschwindet. Es tritt ein dichter Nebel auf, der das kleine (0,14 Liter fassende) Gefäss soweit anfüllt, dass die direkten Sonnenstrahlen durch dasselbe nicht hindurchgehen. Lässt man das Gefäss nun ruhig stehen, so setzt sich der Nebel nieder, der obere Theil des Gefässes wird wieder durchsichtig und an der Grenze der Nebelschicht zeigen sich prächtige Regenbogenfarben.» Das ätherische Oel des Zimmts gibt ebenfalls solche Nebel, aber in geringerer Menge. Misst man das Volum des Gases vor und nach der Behandlung mit einem dieser ätherischen Oele, so zeigt sich, dass eine bedeutende Volumabnahme stattgefunden hat. Indem Soret die erforderlichen Korrekturen anbrachte (in Bezug auf die Löslichkeit des Sauerstoffs in den Oelen, die Tension der Dämpfe dieser Oele, die Druckveränderung u. s. w.). auch eine Reihe vergleichender Bestimmungen ausführte, erhielt er folgendes Resultat: 2 Vol. Ozon, welche sich in dem Oel lösen, erleiden bei der Zersetzung (durch Erhitzen mit einem durch den elektrischen Strom ins Glühen gebrachten Draht) eine Volumvergrösserung von 1 Vol. Folglich geben 3 Vol. Sauerstoff bei der Verwandlung in Ozon 2 Vol. dieses letzteren; die Dichte des Ozons (in Bezug auf Wasserstoff) beträgt also 24.

Die Beobachtungen und Messungen von Soret haben nicht nur gezeigt, dass das Ozon schwerer ist, als Sauerstoff und sogar Kohlensäuregas (da ozonisirter Sauerstoff aus feinen Oeffnungen langsamer ausströmt, als gewöhnlicher Sauerstoff oder ein Gemisch desselben mit Kohlensäuregas) und leichter, als Chlor (da seine Ausströmungsgeschwindigkeit grösser ist), sondern es gelang ihm auch,

wie wir sahen, festzustellen, dass **das Ozon anderthalbmal dichter als Sauerstoff ist**, was man in der Weise ausdrücken kann, dass man die Sauerstoffmolekel mit O^2, die des Ozons mit O^3 bezeichnet: hierdurch lässt sich das Ozon mit zusammengesetzten Körpern[9]), welche Sauerstoff enthalten, vergleichen, z. B. mit CO^2, SO^2, NO^2 und and. Diese Auffassung erklärt die Hauptunterschiede des Ozons vom gewöhnlichen Sauerstoff und die Ursache dieser Isomerie; sie lässt aber gleichzeitig erwarten[10]), dass das Ozon, als ein dichteres Gas, sich leichter verflüssigen muss, als Sauerstoff. Hautefeuille und Chappuis, welche die **physikalischen Eigenschaften** des Ozons studirten (1880), haben in der That gefunden, dass das Ozon sich leichter in den flüssigen Zustand überführen lässt, als Sauerstoff. Die absolute Siedetemperatur des Ozons liegt bei — 106°; komprimirtes und abgekühltes Ozon gibt bei plötzlicher Ausdehnung flüssige Tropfen. Das flüsssige, komprimirte Ozon[11]) besitzt eine himmelblaue Farbe. Beim Lösen in Wasser geht das Ozon theilweise in Sauerstoff über. Bei raschem Zusammenpressen und

---

9) Das Ozon ist gewissermaassen ein Oxyd des Sauerstoffs, wie Wasser ein Oxyd des Wasserstoffs. Ebenso wie der Wasserdampf aus 2 Volumen Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff besteht, die zu 2 Vol. Wasserdampf verdichtet sind, so besteht auch das Ozon aus 2 Vol. Sauerstoff, die sich mit 1 weiteren Volum desselben zu 2 Vol. Ozon verdichtet haben. Bei der Einwirkung von Ozon auf verschiedene Stoffe, vereinigt sich mit diesen diejenige Sauerstoffmenge, um welche sich die Ozonmolekel von der des gewöhnlichen Sauerstoffgases unterscheidet, daher erleidet das Volum des ozonisirten Sauerstoffs bei solchen Reaktionen keine Aenderung: 2 Vol. Ozon scheiden $^1/_3$ ihres Gewichtes aus und es bleiben 2 Vol. Sauerstoff zurück.

Die von Soret beobachtete Fähigkeit des Terpentinöls Ozon aufzulösen, sowie Schönbein's Beobachtung, dass bei der Oxydation des Terpentinöls und ähnlicher ätherischer Pflanzenöle Ozon entsteht, — erklären die Wirkung dieser Oele auf viele Substanzen. Bekanntlich begünstigt eine Beimengung von Terpentinöl die Oxydation vieler Stoffe: wahrscheinlich wird dies dadurch bedingt, dass das Terpentinöl nicht nur selbst die Entstehung von Ozon hervorruft, sondern auch das Ozon der Luft auflöst und mit dem oxydirbaren Körper in Berührung bringt. Das Terpentinöl bleicht Leinwand und Kork, entfärbt Indigo, befördert die Oxydation und das Festwerden von gekochtem Leinöl u. s. w.; in der Praxis werden diese Eigenschaften desselben vielfach verwerthet. Flecken auf Wäsche, Kleidern u. s. w. lassen sich durch Terpentinöl leicht entfernen, nicht nur weil es Fette auflöst, sondern weil es auch oxydirend wirkt. Eine Beimengung von Terpentinöl zu Firniss (gekochtem Leinöl), Oelfarben und Lacken beschleunigt das Trocknen derselben. Eine ähnliche oxydirende Wirkung, wie Tepentinöl und Zimmtöl, besitzen auch die Pflanzenöle, welche in Parfüms und wohlriechenden Essenzen enthalten sind, wodurch möglicherweise die erfrischende Wirkung dieser Präparate und ferner auch der wohlthuende Einfluss der harzig riechenden Luft in Nadelholzwäldern sich erklärt.

10) Die dichteren, zusammengesetzteren und schwereren Molekeln müssen offenbar unter sonst gleichen Bedingungen weniger leicht in den beweglichen gasförmigen Zustand und umgekehrt — leichter in den flüssigen, durch grosse Kohäsion charakterisirten Zustand übergehen.

11) In einem Rohr von 1 Meter Länge, das mit 10 pCt. Ozon enthaltendem Sauerstoffgas gefüllt ist, lässt sich die durch das Ozon bedingte Färbung beobachten. Die Dichte des flüssigen Ozons ist, soviel mir bekannt, noch nicht bestimmt worden.



Erhitzen des Ozons erfolgt starke Explosion, indem gewöhnlicher Sauerstoff sich bildet und (wie bei allen explosiven Körpern) [12]) die Wärme frei wird, deren Vorrath das Ozon von dem Sauerstoff unterscheidet.

Nach dem Vorhergehenden zu schliessen muss das Ozon in der Natur nicht nur bei vielen Oxydationsprozessen, sondern auch unter dem Einflusse der atmosphärischen Elektrizität sich bilden. Die Bedeutung dieser Entstehungsquelle des Ozons hat schon vielfach die Aufmerksamkeit der Beobachter auf sich gezogen und es existirt eine ganze Reihe von ozonometrischen Beobachtungen, welche gezeigt haben, dass der Ozongehalt der Luft an verschiedenen Orten, zu verschiedenen Jahreszeiten und unter verschiedenen Bedingungen (z. B. während epidemischer Krankheiten) sehr verschieden ist. Obgleich diese Beobachtungen, wegen der Mangelhaftigkeit der früher gebräuchlichen Bestimmungsmethoden des Ozons, nicht zuverlässig sind, kann es doch keinem Zweifel mehr unterliegen [13]), dass die Ozonmenge in der Luft bedeutenden Schwankungen ausgesetzt ist, dass in der Luft der Wohnräume kein Ozon sich findet (es verschwindet hier, indem es die organischen Substanzen oxydirt), während auf Feldern und im Walde die Luft stets Ozon oder ähnlich wirkende Stoffe (Wasserstoffhyperoxyd) enthält, dass ferner nach Gewittern der Ozongehalt der Luft zunimmt und endlich, dass durch Ozonisirung der Luft Miasmen u. s. w. zerstört werden. Eine Einwirkung des Ozons auf Organismen lässt sich schon aus dem Grunde erwarten, weil es organische Stoffe leicht oxydirt und Miasmen aus organischen leicht zersetzlichen und oxydirbaren Substanzen bestehen. In der That werden viele Miasmen, z. B. die flüchtigen Produkte faulender Organismen, offenbar zerstört oder verändert, nicht nur unter dem Einfluss von Ozon, sondern auch von andern stark oxydirenden Körpern, wie Chlor in Gegenwart von Wasser, übermangansaurem Kalium u. a. [14]).

---

12) Alle explosionsfähigen Körper und Gemische (Pulver. Knallgas u. s. w.) entwickeln bei der Explosion Wärme, d. h. die unter Explosion erfolgenden Reaktionen sind exothermisch. Bei der explosionsartigen Zersetzung des Ozons (wobei aus einer gegebenen Anzahl Molekeln eine grössere Anzahl derselben entsteht; in anderen Fällen, z. B. bei der Explosion von Nitroverbindungen, entstehen aus einem Körper mehrere andere; s. unten) wird latente Wärme frei gesetzt, im Gegensatz zu den meisten anderen Zersetzungsreaktionen, bei denen Wärme aufgenommen wird. In dieser Wärmeentwickelung besteht eben das Wesen der Explosion.

13) In Paris wurde gefunden, dass der Ozongehalt der Luft mit der Entfernung vom Centrum der Stadt zunimmt, was auch leicht erklärlich ist, da in der Stadt reichlich Bedingungen zur Zersetzung des Ozons vorhanden sind. Der verschiedene Ozongehalt bedingt auch wahrscheinlich, den für uns sogleich merklichen Unterschied der Landluft von der Stadtluft. Im Frühjahr enthält die Luft mehr Ozon, als im Herbst, auf Wiesen mehr, als in Städten.

14) Ozon kann in Folge seiner oxydirenden Wirkung auch in der Technik Anwen-

An dem Ozon zeigt sich also: 1) die Fähigkeit selbst einfacher Stoffe (und um so mehr — zusammengesetzter Körper) mit veränderten Eigenschaften aufzutreten, ohne dass die Zusammensetzung sich ändert, eine Erscheinung, welche wir **Isomerie** nennen [15]); 2) die Fähigkeit der Elemente Molekeln von verschiedener Dichte zu bilden, — ein spezieller Fall der Isomerie, welcher als **Polymerie** bezeichnet wird; 3) die Fähigkeit des Sauerstoffs in einem Zustande intensiverer chemischer Wirkungsfähigkeit aufzutreten, als ihm in seinem gewöhnlichen Zustande eigen ist und 4) die Möglichkeit des Auftretens unbeständiger chemischer Gleichgewichtszustände, wie dies in der stark oxydirenden Wirkung des Ozons und seiner explosionsartigen Zersetzung zum Vorschein kommt [16]).

Wasserstoffhyperoxyd. Viele der Eigenschaften, welche wir am Ozon kennen gelernt haben, besitzt auch ein besonderer Körper, der Sauerstoff und Wasserstoff enthält und Wasserstoffhyperoxyd oder oxydirtes Wasser (eau oxygénée) genannt wird. Dieser Körper wurde 1818 von Thénard entdeckt. Er zerfällt beim Erwärmen in Wasser und Sauerstoff, dessen Menge genau dieselbe ist wie die Sauerstoffmenge in dem zurückbleibenden Wasser. Der Theil des im Wasserstoffhyperoxyd enthaltenen Sauerstoffs, um den diese Verbindung sich vom Wasser unterscheidet, verhält sich in vielen Fällen ebenso, wie der aktive Theil des Sauerstoffs im Ozon, um welchen sich dieses vom gewöhnlichen Sauerstoff unterscheidet. Das Wasserstoffhyperoxyd H^2O^2 ist in dieser Hinsicht

---

dung finden, z. B. zur Zerstörung von Farbstoffen Zum Bleichen von Faserstoffen und zur Schnellessigfabrikation hat man es bereits zu benutzen angefangen; doch haben diese Methoden noch wenig Verbreitung gefunden.

15) Die Isomerie einfacher Körper wird **Allotropie** genannt

16) Sehr viele zusammengesetzte Körper sind in der einen oder anderen Hinsicht dem Ozon ähnlich. Das Cyan C^2N^2, der Chlorstickstoff u. a. zersetzen sich unter Explosion und Wärmeentwickelung. Das Salpetrigsäureanhydrid N^2O^3, welches eine dem verflüssigten Ozon ähnliche blaue Flüssigkeit darstellt, wirkt in zahlreichen Fällen ebenso oxydirend wie das Ozon. Der rothe Phosphor verhält sich zum gelben in gewissen Beziehungen wie gewöhnlicher Sauerstoff zum Ozon, in anderen aber umgekehrt. Es ist dies ebenfalls ein Fall von Allotropie. Auf diese Weise lassen sich nach den verschiedensten Seiten hin Analogien in dem chemischen Verhalten der verschiedenen Stoffe entdecken, ein System aber, das alle diese Analogieverhältnisse vollständig umfasste, fehlt bis jetzt und wir sind noch weit davon entfernt, dieselben so vollständig zu verstehen wie z. B. das Verhältniss des flüssigen Zustandes zum gasförmigen. Dass aber auch die chemischen Erscheinungen, nach Ansammlung des nothigen Thatsachenmaterials, mit derselben Vollkommenheit sich aufklären werden ersieht man schon daraus, dass der Begriff der Dissoziation für eine Menge von bis dahin unerklärlichen Thatsachen die einfachste Erklärung geliefert hat. Es sei hier noch bemerkt, dass der Uebergang des Sauerstoffs in Ozon unter dem Einflusse der stillen Entladung, eine umkehrbare Reaktion bildet und den Gesetzen der Dissoziation folgt, während der Uebergang von Ozon in Sauerstoff, unter andern Bedingungen als die stille Entladung, eine Zersetzung im engeren Sinne ist.



dem Ozon O^3 analog; ein Atom des Sauerstoffs beider Substanzen wirkt stark oxydirend, während in beiden Fällen Körper hinterbleiben (H^2 und O^2), die zwar noch Sauerstoff enthalten, aber nicht mehr so intensiv wirken [17]). Beide enthalten verdichteten Sauerstoff, der so zu sagen durch die inneren den Elementen eigenen Kräfte in eine andere Verbindung hineingepresst ist, sich leicht ausscheidet und dabei wie der Sauerstoff im Entstehungsmomente wirkt. Bei ihrer Zersetzung unter theilweiser Ausscheidung des Sauerstoffs, *entwickeln* beide Stoffe Wärme, während gewöhnlich Zersetzungen unter Wärmeabsorption stattfinden.

Wasserstoffhyperoxyd bildet sich vielfach bei Verbrennungs- und Oxydationsprozessen, aber nur in höchst unbedeutenden Mengen; es genügt z. B Zink mit Schwefelsäure oder sogar Wasser zu schütteln, um im Wasser die Entstehung einer gewissen Menge Wasserstoffhyperoxyd zu beobachten [18]). Da nun in der Natur

---

17) Es müsste hier ein Unterschied gemacht werden zwischen dem Sauerstoff — als **Element** — O und als **einfachem Körper** — O^2. Letzterer wäre am richtigsten als Sauerstoffgas zu bezeichnen, aber die Länge dieses Wortes und der eingebürgerte Sprachgebrauch machen eine scharfe Auseinanderhaltung beider Bezeichnungen schwierig.

18) Schönbein behauptet, dass bei jeder Oxydation in Gegenwart von Wasser oder Wasserdämpfen Wasserstoffhyperoxyd gebildet wird. Nach den Beobachtungen von Struve ist Wasserstoffhyperoxyd im Schnee und Regenwasser enthalten, es bildet sich wahrscheinlich gleichzeitig mit Ozon und salpetrigsaurem Ammonium beim Athmen und bei der Verbrennung. Wird eine Lösung von Zinn in Quecksilber oder flüssiges Zinnamalgam mit schwefelsäurehaltigem Wasser geschüttelt, so bildet sich ebenfalls Wasserstoffhyperoxyd. Eisen dagegen gibt mit solchem Wasser geschüttelt kein Wasserstoffhyperoxyd. Die Anwesenheit von kleinen Mengen Wasserstoffhyperoxyd in diesen und ähnlichen Fällen lässt sich durch viele Reaktionen erkennen. Besonders charakteristisch ist die Wirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf **Chromsäure** in Gegenwart von Aether; die Chromsäure wird hierbei in eine höhere Oxydationsstufe Cr^2O^7 übergeführt, welche in Aether löslich ist und eine tiefblaue Farbe besitzt. Eine solche aetherische Lösung ist ziemlich beständig. Zum Nachweis von Wasserstoffhyperoxyd mischt man die zu prüfende Lösung mit Aether und fügt einige Tropfen einer Chromsäurelösung hinzu; beim Schütteln löst der Aether die Verbindung Cr^2O^7 und färbt sich blau.

Die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd bei Verbrennungen und überhaupt bei der Oxydation von Stoffen, welche Wasserstoff enthalten, kann im Sinne der weiter unten entwickelten Vorstellung, dass im Gaszustande alle Molekeln gleiche Volume besitzen, dadurch erklärt werden, dass im Momente der Ausscheidung die Molekel H^2 mit der Molekel O^2 sich zu H^2O^2 verbindet. Da aber diese letztere Verbindung unbeständig ist, so wird sie zum grössten Theil zersetzt und es bleibt nur eine ganz geringe Menge Wasserstoffhyperoxyd zurück. Aus dem entstandenen Wasserstoffhyperoxyd kann sich sehr leicht Wasser bilden, da diese Reaktion von Wärmeentwickelung begleitet ist; die umgekehrte Reaktion — Bildung von Wasserstoffhyperoxyd aus Wasser — ist dagegen höchst unwahrscheinlich. Direkte Beobachtungen haben gezeigt, dass die Reaktion $H^2O^2 = H^2O + O$ unter Entwickelung von 22000 Wärmeeinheiten vor sich geht, also wie die Zersetzung des Ozons, die nur eine andere Zahl ergibt. Hierdurch erklärt sich nicht nur die leichte Zersetzbarkeit des Wasserstoffhyperoxyds, sondern auch seine Fähigkeit gleich dem

stets eine Reihe verschiedenartiger Oxydationsprozesse vor sich geht, so wird, wie Schöne (Professor in Moskau) gezeigt hat, in der Luft immer Wasserstoffhyperoxyd, wenn auch in veränderlichen und unbedeutenden Mengen, gefunden. Wahrscheinlich existirt zwischen der Bildung des Hyperoxyds und des in vielen Hinsichten so nahe stehenden Ozons ein Zusammenhang. Die gewöhnlichste Entstehungsart des Wasserstoffhyperoxyds, die auch in der Regel zur indirekten Darstellung [19]) desselben benutzt wird, besteht in der doppelten Umsetzung der Hyperoxyde einiger Metalle (Kalium, Calcium, Baryum) mit Säuren [20]). Von diesen Hyperoxyden lässt sich das des Baryums am leichtesten erhalten: wie wir im III Kapitel gesehen haben, entsteht es, wenn genügend wasserfreies Baryumoxyd in einem Luft- oder Sauerstoffstrom bis zur Rothgluth erhitzt oder, noch besser, wenn es mit chlorsaurem Kalium geglüht wird, wobei in letzterem Falle das sich gleichzeitig bildende Chlorkalium durch Auswaschen entfernt werden kann [21]).

Ozon viele Körper zu oxydiren, welche vom gewöhnlichen Sauerstoff direkt nicht oxydirt werden. Die oben gegebene Erklärung der Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds, als nächsten Produktes der Vereinignng von H^2 und O^2, habe ich seit den 70-er Jahren entwickelt; in neuester Zeit hat Traube dieselbe Ansicht ausgesprochen.

19) Die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd aus Baryumhyperoxyd durch doppelte Umsetzung ist ein Beispiel der so zahlreichen **indirekten Darstellungsmethoden**. Der Körper A verbindet sich z. B. nicht direkt mit B, aber bei der Einwirkung von AC auf BD entsteht gleichzeitig mit CD die Verbindung AB (s. Einleitung). Wasser verbindet sich nicht mit Sauerstoff, in Form eines Säurehydrats aber reagirt es mit der Verbindung von Baryumoxyd und Sauerstoff — dem Baryumhyperoxyd — da das Baryumoxyd mit dem Säureanhydrid sich zu einem Salz verbindet; oder, was dasselbe ist, Wasserstoff und Sauerstoff bilden direkt kein Wasserstoffhyperoxyd, aber in Verbindung mit einem Halogen (z. B. Chlor) wirkt Wasserstoff auf BaO^2 ein und man erhält H^2O^2 und ein Baryumsalz. Wir bemerken noch, dass bei der Entstehung von BaO^2 aus BaO auf 16 Gewichtstheile in die Verbindung eintretenden Sauerstoffs 12100 cal. **entwickelt** werden, während bei der Bildung von H^2O^2 aus H^2O auf dieselbe Sauerstoffmenge 22000 cal. **absorbirt** werden müssten, wodurch es sich erklärt, dass letztere Vereinigungsreaktion direkt nicht stattfindet. Bei der Einwirkung auf Säuren muss offenbar das Baryumhyperoxyd weniger Wärme entwickeln, als das Oxyd und diese Differenz an Wärme wird im Wasserstoffhyperoxyd latent. Die Energie des Wasserstoffhyperoxyds stammt von der Energie, welche bei der Bildung des Baryumsalzes aus dem Baryumhyperoxyd freigesetzt wird.

20) Die fälschlich Hyperoxyde genannten Dioxyde des Bleis, Mangans u. a. (s. Kap. III. Anm. 6) geben unter diesen Bedingungen kein Wasserstoffhyperoxyd, sondern entwickeln mit HCl — Chlorgas.

21) Das auf solche Weise erhaltene Baryumhyperoxyd ist nicht rein, kann aber leicht gereinigt werden. Man löst es in verdünnter Salpetersäure und filtrirt es von dem stets zurückbleibenden unlöslichen Rückstande ab. Die filtrirte Lösung enthält aber nicht nur eine Verbindung des Baryumhyperoxyds, sondern auch des Baryumoxyds, da ein Theil dieses letzteren beim Glühen unoxydirt bleibt. Die Verbindungen des Hyperoxyds und Oxyds mit der Säure sind von sehr verschiedener Beständigkeit: das Hyperoxyd gibt eine unbeständige Verbindung, das Oxyd dagegen ein sehr beständiges Salz. Dieser Umstand kann zur Trennung des Hyper-

Bei der Einwirkung von Säuren auf Baryumhyperoxyd in der Kälte entsteht Wasserstoffhyperoxyd [22]). Der Zersetzungsvorgang ist leicht verständlich: der Wasserstoff der Säure und das Baryum des Baryumhyperoxyds wechseln ihre Stellen, es entsteht das Baryumsalz der Säure und Wasserstoffhyperoxyd, das in der wässerigen Lösung bleibt [23]). Die Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken: $BaO^2 + H^2SO^4 = H^2O^2 + BaSO^4$. Man nimmt am besten eine abgekühlte schwache Lösung von Schwefelsäure und fügt zu derselben Baryumhyperoxyd fast bis zur Sättigung, so dass ein geringer Ueberschuss an Säure zurückbleibt. Es entsteht in Wasser unlösliches schwefelsaures Baryum und eine mehr oder weniger schwache, d. h. mit Wasser verdünnte Lösung von Wasserstoffhyperoxyd. Diese Lösung kann unter dem Rezipienten der Luftpumpe über Schwefelsäure konzentrirt werden und auf diese Weise das Wasser aus der Wasserstoffhyperoxydlösung schliesslich ganz entfernt werden; man muss aber bei sehr niedriger Temperatur operiren und das Wasserstoffhyperoxyd nur kurze Zeit im luftverdünnten Raum halten, da es sonst sich zu zersetzen anfängt [24]).

---

oxyds vom Oxyd benutzt werden. Fügt man zu der filtrirten Lösung eine wässerige Lösung von Baryumoxyd, so scheidet sich alles in der Flüssigkeit enthaltene Baryumhyperoxyd in reinem Zustande in Verbindung mit Wasser aus. Die ersten Fällungen enthalten fremde Beimengungen, z. B. Eisenoxyd. Darauf fällt reines Baryumhyperoxyd aus: es wird auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen; man erhält es auf diese Weise in reinem Zustande als Verbindung von der bestimmten Zusammensetzung $BaO^2 8H^2O$. Zur Darstellung von reinem Wasserstoffhyperoxyd darf nur solches gereinigtes Baryumhyperoxyd angewandt werden.

22) In der Kälte gibt konzentrirte Schwefelsäure mit BaO^2 — Ozon, eine nur wenig verdünnte Säure — Sauerstoff (s. Anm. 6), und nur bei Anwendung von sehr verdünnter Schwefelsäure erhält man H^2O^2. Die Säuren HCl, HF, CO^2, H^2SiF^6 u. a. geben in verdünntem Zustande mit BaO^2 ebenfalls Wasserstoffhyperoxyd. Schöne, der das Hyperoxyd einem genauen Studium unterworfen hat, gelang es die Bildung desselben bei der Einwirkung vieler dieser Säuren nachzuweisen.

23) Die meisten Säuren geben hierbei gleichzeitig ein in der Lösung bleibendes Bariumsalz, so z. B. erhält man bei Anwendung von Salzsäure in der Lösung Wasserstoffhyperoxyd und Chlorbaryum. Um reines Wasserstoffhyperoxyd aus solchen Lösungen zu erhalten, müssen sehr komplizirte Methoden angewandt werden. Viel bequemer ist es daher, auf reines Baryumhyperoxydhydrat Kohlensäuregas einwirken zu lassen. Zu diesem Zwecke suspendirt man das Hydrat in Wasser und leitet in die Flüssigkeit einen schnellen Kohlensäurestrom. Es entsteht kohlensaures Baryum, das in Wasser unlöslich ist, und Wasserstoffhyperoxyd, das in der wässerigen Lösung bleibt; diese beiden Stoffe lassen sich nun auf das leichteste durch Filtration trennen. In der Technik wird Kieselfluorwasserstoffsäure angewandt, da sie ebenfalls mit Baryum ein unlösliches Salz gibt.

24) Aus sehr schwachen Lösungen kann dass Wasserstoffhyperoxyd durch Aether ausgezogen werden, denn der Aether löst dasselbe und in dieser Lösung kann es sogar destillirt werden. Um die wässerige Lösung von Wasserstoffhyperoxyd zu konzentriren, kann man auch niedrige Temperaturen anwenden, bei denen das Wasser auskrystallisirt, sich in Eis verwandelt, während das Wasserstoffhyper-

Im reinen Zustande bildet das Wasserstoffhyperoxyd eine farblose, geruchlose Flüssigkeit von höchst unangenehmem, metallischem Geschmack, der den Salzen vieler Metalle eigen ist. Denselben Geschmack erhält das Wasser beim Stehen in Zinkgefässen, wahrscheinlich infolge eines Gehaltes an Wasserstoffhyperoxyd. Die Dampftension des Wasserstoffhyperoxyds ist geringer, als die des Wassers, daher kann es auch im luftleeren Raum konzentrirt werden. Das wasserfreie Wasserstoffhyperoxyd besitzt das spezifische Gewicht 1,455. Beim Erwärmen, schon auf 20° (bei Einwirkung von Licht?), zersetzt sich das reine Wasserstoffhyperoxyd unter Ausscheidung von Sauerstoff. Je verdünnter aber die wässerige Lösung von Wasserstoffhyperoxyd ist, desto beständiger ist sie; sehr verdünnte Lösungen können sogar ohne Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds destillirt werden. Lakmus- und Curcumalösung, ebenso wie viele andere organische Farbstoffe, werden von Wasserstoffhyperoxyd entfärbt (daher ist es auch zum Bleichen von Geweben vorgeschlagen worden).

Viele Körper zersetzen das Wasserstoffhyperoxyd zu Wasser und Sauerstoff, scheinbar ohne selbst irgend eine Veränderung zu erleiden. Die Wirkung dieser Körper kommt deutlicher zum Vorschein, wenn sie in fein vertheiltem Zustande sich befinden, als in kompakten Massen — ein Beweis, dass hier eine Kontakt-Wirkung vorliegt (s. Einleitung). Um diese Zersetzung herbeizuführen genügt es, das Wasserstoffhyperoxyd mit Kohle, Gold, Manganhyperoxyd, Bleidioxyd, Alkalien, metallischem Silber oder Platin in Berührung zu bringen [25]). Ausserdem bildet das Wasserstoffhyperoxyd Wasser und gibt Sauerstoff mit grosser Leichtigkeit einer grossen Anzahl von Körpern ab, welche die Fähigkeit besitzen sich zu oxydiren, d. h. sich mit Sauerstoff zu verbinden. In dieser

---

oxyd, das nur bei sehr niedrigen Temperaturen erstarrt, in der Lösung bleibt. Es muss noch bemerkt werden, dass das Wasserstoffhyperoxyd, besonders in reinem Zustande und in konzentrirter Lösung, selbst bei gewöhnlicher Temperatur ausserordentlich unbeständig ist und daher in Gefässen, welche fortwährend abgekühlt werden, aufzubewahren ist; sonst zerfällt es in Sauerstoff und Wasser.

25) Einige *katalytische* oder Kontakterscheinungen haben bei näherer Untersuchung eine ganz genaue Erklärung gefunden, indem es sich herausstellte, dass die unverändert bleibende Substanz unmittelbar an der Reaktion theilnimmt und nur am Ende in ihrem ursprünglichen Zustande wiedererscheint. Indessen giebt es auch eine Reihe von Reaktionen, welche durch mechanische Wirkungen hervorgerufen werden. Schöne ist es gelungen, viele bis dahin unerklärliche Reaktionen des Wasserstoffhyperoxyds aufzuklären. So z. B. hat er gezeigt, dass die Alkalien mit Wasserstoffhyperoxyd die Hyperoxyde der Alkalimetalle bilden und dass diese mit dem überschüssigen Wasserstoffhyperoxyd zu sehr unbeständigen Verbindungen zusammentreten, welche sich äusserst leicht zersetzen (unter Bildung von Wasser, Alkali und Sauerstoff). Auf diese Weise erklärt sich die (katalytische) zersetzende Wirkung der Alkalien auf Wasserstoffhyperoxyd. Nur saure und schwache Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd können aufbewahrt werden.



Hinsicht besitzt es grosse Aehnlichkeit mit dem Ozon und andern **starken Oxydationsmitteln**[26]). Zu den Kontaktwirkungen, welche für das Wasserstoffhyperoxyd, als unbeständigen und leicht unter Wärmeentwickelung sich zersetzenden Körper, so charakteristisch sind, gehört auch die Erscheinung, bei welcher das Wasserstoffhyperoxyd in Berührung mit sauerstoffhaltigen Körpern nicht nur seinen Sauerstoff, sondern auch den in diesen Körpern enthaltenen ausscheidet, also **reduzirend wirkt**. Solche Körper sind z. B. das Ozon, die Oxyde des Silbers, Quecksilbers, Goldes und Platins und das Bleidioxyd. Der Sauerstoff ist in diesen Körper ebenfalls locker gebunden, so dass eine schwache Kontaktwirkung genügt, ihn frei zu machen. Bei der Berührung mit diesen Körpern scheidet das Wasserstoffhyperoxyd, besonders wenn es in konzentrirtem Zustande ist, eine sehr grosse Menge Sauerstoff aus; lässt man zu solchen Körpern in trocknem, pulverförmigen Zustande tropfenweise konzentrirtes Wasserstoffhyperoxyd zufliessen, so erfolgt Explosion unter ausserordentlich grosser Wärmeentwickelung. Die Zersetzuug findet übrigens auch in verdünnten Lösungen statt[27]).

---

26) **Das Wasserstoffhyperoxyd**, als ein Körper, der viel Sauerstoff enthält (auf 1 Gewthl. Wasserstoff — 16 Th. Sauerstoff), **wirkt oxydirend**. Es oxydirt Arsen, führt Kalk in Calciumhyperoxyd, die Oxyde des Zinks und Kupfers in die entsprechenden Hyperoxyde über, gibt Sauerstoff an viele Schwefelmetalle ab und verwandelt dieselben in schwefelsaure Salze u. s. w. So wird z. B. das schwarze Schwefelblei PbS vom Wasserstoffhyperoxyd in weisses schwefelsaures Blei $PbSO^4$ übergeführt, Schwefelkupfer in schwefelsaures Kupfer u. s. w. Auf dieser Wirkung beruht die Anwendung des Wasserstoffhyperoxyds, um die dunkel gewordenen Farben alter Oelgemälde zu beleben. Die Oelfarben enthalten meist Bleiweiss und werden daher theilweise unter dem Einflusse des in der Luft enthaltenen Schwefelwasserstoffs, durch Bildung von schwarzem Schwefelblei, mit der Zeit dunkel. Behandelt man ein solches Gemälde mit einer Wasserstoffhyperoxydlösung, so wird das Schwefelblei in weisses schwefelsaures Blei übergeführt und die Farben treten in ihrem ursprünglichen Ton wieder hervor. Das Wasserstoffhyperoxyd oxydirt besonders energisch solche Stoffe, die Wasserstoff enthalten und denselben an oxydirende Substanzen leicht abgeben; so z. B. zersetzt es Jodwasserstoff unter Freisetzung von Jod und Oxydation seines Wasserstoffs zu Wasser; ebenso wird Schwefelwasserstoff zersetzt, indem der Schwefel zunächst frei wird. Jodkaliumstärkekleister wird indess von Wasserstoffhyperoxyd direkt, in Abwesenheit freier Säuren, nicht gebläut, die blaue Färbung erscheint aber, sobald man zur Mischung eine geringe Menge Eisenvitriol oder essigsauren Bleis zusetzt. In Gegenwart dieser Körper bildet der Jodkaliumstärkekleister, ebenso wie Chromsäure mit Aether (s. Anm. 18), ein sehr empfindliches Reagens auf Wasserstoffhyperoxyd (Reagens nennt man einen Körper, der zum Nachweis eines anderen benutzt wird).

27) Zur Erklärung dieser Erscheinungen ist eine Hypothese (aber auch nur eine Hypothese) von Brodie, Clausius und Schönbein aufgestellt worden, welche annehmen, dass der gewöhnliche Sauerstoff eine elektrisch oder überhaupt polar — neutrale Substanz darstelle, die gewissermaassen aus zwei entgegengesetzt polaren Arten von Sauerstoff — einer positiven und einer negativen zusammengesetzt sei. Nach dieser Hypothese ist nun im Wasserstoffhyperoxyd die eine Art Sauerstoff, in den Oxyden der oben erwähnten Metalle die entgegengesetzte Art enthalten,

Ebenso wie dem Wasser eine ganze Reihe von Verbindungen der Metalle — Oxyde und Oxydhydrate — entspricht, so giebt es auch zahlreiche dem Wasserstoffhyperoxyd analoge Verbindungen. Das Calciumhyperoxyd z. B. steht zum Wasserstoffhyperoxyd in demselben Verhältniss, wie das Calciumoxyd (der Kalk) zum Wasser. In beiden Fällen ist der Wasserstoff durch das Metall Calcium ersetzt. Sehr wichtig ist aber die Analogie des Wasserstoffhyperoxyds mit dem Chlor, einem einfachen nicht metallischen Körper. Die Wirkung dieses letzteren auf Farbstoffe, seine Fähigkeit zu oxydiren und andererseits aus vielen Oxyden Sauerstoff auszuscheiden — sind den Wirkungen des Wasserstoffhyperoxyds vollkommen analog. Sogar die Entstehung des Chlors aus Mangandioxyd MnO^2 und Salzsäure HCl bietet die grösste Aehnlichkeit mit der Bildung des Wasserstoffhyperoxyds bei der Einwirkung derselben Säure auf Baryumhyperoxyd. Im ersteren Falle bilden sich Wasser, Chlor und Chlormangan, im letzteren — Wasserstoffhyperoxyd und Chlorbaryum. Wasser + Chlor entsprechen also dem Wasserstoffhyperoxyd, und in der That ist die Wirkung des Chlors gerade in Gegenwart von Wasser analog der Wirkung des Wasserhyperoxyds. Diese Analogie findet ihren Ausdruk in dem Begriff des Hydroxyls (Wasserrestes), von dem früher schon die Rede war. Das **Hydroxyl** ist der Rest, welcher vom Wasser zurückbleibt, wenn ihm die Hälfte seines Wasserstoffs entzogen wird. In diesem Sinne würde das Aetznatron eine Verbindung von Natrium mit Hydroxyl sein, da es aus dem Wasser unter Austritt der Hälfte seines Wasserstoffs entsteht. Diese Verhältnisse werden durch folgende Formeln ausgedrückt: Wasser H^2O, Aetznatron NaHO, entsprechend dem Chlorwasserstoff HCl und Chlornatrium NaCl. Das Hydroxyl HO ist also ein zusammengesetztes Radikal, wie das Chlor Cl ein einfaches Radikal ist. Beide geben Verbindungen mit Wasserstoff: HHO — Wasser und HCl — Chlorwasserstoff; mit Natrium: NaHO und NaCl uud eine ganze Reihe analoger Verbindungen mit anderen Elementen. Das freie Chlor wäre dann als ClCl aufzufassen und das Wasserstoffhyperoxyd als HOHO. Letztere Formel drückt auch thatsächlich die Zusammensetzung des Wasserstoffhyperoxyds aus, da es doppelt soviel Sauerstoff enthält, als das Wasser.

---

und zwar im ersteren elektropositiver, in den letzteren elektronegativer Sauerstoff; bei der Berührung dieser Oxyde mit Wasserstoffhyperoxyd wird, infolge der gegenseitigen Anziehung der entgegengesetzt polaren Sauerstoffe, gewöhnlicher neutraler Sauerstoff frei. Brodie nimmt eine Polarität des Sauerstoffs nur in dessen Verbindungen an, Schönbein dagegen auch im freien Zustande, indem er das Ozon für negativen Sauerstoff ansieht. Der Annahme, dass im Ozon ein anderer Sauerstoff enthalten sei, als im Wasserstoffhyperoxyd, widerspricht die Thatsache, dass aus Baryumhyperoxyd konzentrirte Schwefelsäure — Ozon, verdünnte dagegen — Wasserstoffhyperoxyd ausscheidet.



Im Ozon und Wasserstoffhyperoxyd haben wir zwei höchst unbeständige, leicht (mit der Zeit von selbst oder durch Kontakt) zersetzbare Körper kennen gelernt, welche einen grossen Vorrath an Energie [28]) zu chemischen Umwandlungen besitzen und leicht Umlagerungen erleiden (in diesem Fall unter Ausscheidung von Sauerstoff und bedeutender Wärmeentwickelung sich zersetzen), also Beispiele **unbeständiger chemischer Gleichgewichtszustände.** Wenn ein Körper überhaupt existenzfähig ist, so stellt er bereits eine bestimmte Art von Gleichgewicht der ihn bildenden Elemente dar. Aber die chemischen Gleichgewichtszustände, ebenso wie die mechanischen können einen verschiedenen Grad von Beständigkeit oder Stabilität besitzen [29]).

Ausserdem führt die Betrachtung der Zusammensetzung des

---

28) Die niederen Oxyde des Stickstoffs und Chlors und die höheren des Mangans entstehen ebenfalls unter Wärmeaufnahme; sie wirken daher stark oxydirend, wie das Wasserstoffhyperoxyd, und können nicht nach den Methoden dargestellt werden, nach welchen die meisten anderen Oxyde sich bilden. Es ist erklärlich, dass solche Körper, welche an Energie (durch Wärmeaufnahme) reich sind, mehr und verschiedenartigere Fälle von chemischer Wechselwirkung mit andern Körpern geben, als Körper, welche an Energie arm sind.

29) Wenn der Stützpunkt sich vertikal unter dem Schwerpunkt befindet, ist bekanntlich der Gleichgewichtszustand labil. Befindet sich dagegen der Stützpunkt über dem Schwerpunkt, so ist das Gleichgewicht stabil und es können um diese Gleichgewichtslage Schwingungen stattfinden, wie beim Pendel oder der Waage, die damit enden, dass der Körper in seinen Gleichgewichtszustand zurückkehrt. Wenn wir aber, unter Beibehaltung desselben mechanischen Beispieles, nicht einen geometrischen Punkt, sondern eine kleine Fläche gestützt denken, so kann auch ein labiler Gleichgewichtszustand, sofern keine störenden Ursachen zur Wirkung kommen, auf die Dauer bestehen. Wenn z. B. der Mensch aufrecht steht, indem er sich auf die Fläche oder eine Reihe von Punkten der Fusssohle stützt, so befindet sich der Schwerpunkt seines Körpers oberhalb der Stützpunkte. In einem derartigen Falle sind auch Schwingungen möglich, aber in begrenztem Maasse, denn sobald die Grenze des möglichen Gleichgewichtes überschritten ist, wird eine andere Lage für den Körper stabiler und Schwingungen um diese neue Gleichgewichtslage möglicher, als bei Beibehaltung der ursprünglichen Lage. So z. B. kann ein prismatischer Körper, im Wasser schwimmend, mehrere mehr oder weniger stabile Gleichgewichtslagen annehmen. Dasselbe gilt auch von den Atomen in der Molekel. Die einen Molekeln befinden sich in einem stabileren, die anderen in einem weniger stabilen Gleichgewichtszustande. Dieser einfache Vergleich zeigt auf das Deutlichste, dass die Stabilität der Molekeln sehr verschieden sein kann und dass ein und dieselben Elemente in denselben Mengenverhältnissen Isomere von verschiedener Beständigkeit geben können, dass endlich so ephemere, labile Gleichgewichtszustände in den Molekeln möglich sind, wie sie nur unter ganz ausschliesslichen Bedingungen sich verwirklichen können. Hierher gehören z. B. gewisse Hydrate, von denen im I-sten Kap. (Anm. 57, 67 u. a.) die Rede war. Der labile Charakter eines bestimmten Gleichgewichtszustandes kann entweder in der Unbeständigkeit gegenüber Temperaturänderungen, oder in der leichten Zersetzbarkeit unter dem Einflusse des Kontaktes, oder der rein chemischen Einwirkung vieler Substanzen zum Vorschein kommen. So klar auch die verschiedene Beständigkeit des elementaren Baues der Körper in dieser allgemeinen Betrachtung erscheinen mag, ist es bis jetzt doch unmöglich, der-

Wasserstoffhyperoxyds zu folgenden, theoretisch überaus wichtigen Ergebnissen.

Wir haben gesehen, dass der Wasserstoff mit Sauerstoff zwei Oxydationsstufen bildet — das Wasser oder Wasserstoffoxyd und das oxydirte Wasser oder Wasserstoffhyperoxyd, und zwar in der Weise, dass letztere Verbindung auf eine gegebene Menge Wasserstoff doppelt soviel Sauerstoff enthält, als erstere. Es ist dies also ein Beispiel, welches das schon bei Betrachtung der Verbindungen mit Krystallisationswasser und der Salze erwähnte Gesetz der multiplen Proportionen bestätigt. Wir können nunmehr dies Gesetz vollkommen klar formuliren. **Das Gesetz der multiplen Proportionen** lautet: *Bilden zwei Elemente A und B (einfache oder zusammengesetzte Körper) unter einander mehrere bestimmte Verbindungen: $A^n B^m$, $A^q B^r$ ..., und drückt man die Zusammensetzung dieser Verbindungen in der Weise aus, dass die (Gewichts- oder Volum-) Menge des einen Bestandtheiles A eine konstante Grösse bleibt, so stehen die Mengen des andern Bestandtheiles B in allen Verbindungen AB^a, AB^b ..., in einem kommensurablen und zwar einem meist einfachen multiplen Verhältniss zu einander, so dass $a : b$... oder m/n zu r/q sich wie ganze Zahlen verhalten, z. B. wie 1 : 2... oder 2 : 3... oder 3 : 4...*

Die Analyse zeigt, dass in 100 Gewichtstheilen Wasser:

11,112 Gewichtstheile Wasserstoff und 88,888 Sauerstoff enthalten sind; und im Wasserstoffhyperoxyd:

5,883 Gewichtstheile Wasserstoff und 94,117 Sauerstoff.

Die Analysenresultate sind hier, wie dies immer geschieht, in Procenten ausgedrückt. Der Vergleich dieser Zahlen lässt unmittelbar kein einfaches Verhältniss zwischen denselben erkennen. Bezieht man aber die Mengen der Bestandtheile auf den einen derselben — Wasserstoff oder Sauerstoff — als Konstante, z. B. als Einheit, so tritt die Gesetzmässigkeit sofort zum Vorschein. Es zeigt sich in dem uns beschäftigenden Fall, dass auf 1 Theil Wasserstoff im Wasser 8 Th., im Wasserstoffhyperoxyd 16 Th. Sauerstoff enthalten sind, oder auf 1 Th. Sauerstoff im Wasser $^1/_8$ und im Wasserhyperoxyd $^1/_{16}$ Th. Wasserstoff. Die Analyse gibt diese Zahlen zwar nicht mit absoluter Genauigkeit, sie ist immer bis zu einem gewissen Grade mit Fehlern behaftet, aber bei Verminderung der Fehler nähern sich die Resultate den angegebenen Zahlen als ihren Grenzen. Vergleicht man also die in den beiden Verbindungen des

selben eine Erklärung in der konkreten Form zu geben, welche es ermöglichte, mit rein mechanischen Begriffen zu operiren und die mathematische Analyse anzuwenden, d. h. den Gegenstand mit einer solchen Vollkommenheit zu beherrschen, dass der Grad der Stabilität der verschiedenen chemischen Gleichgewichte vorausgesehen werden könnte. Bis jetzt gelingt es nur in einzelnen Fällen, den ersten Schritt zur Aufstellung allgemeiner Prinzipien auf diesem Gebiete zu machen.



Wasserstoffs mit dem Sauerstoff enthaltenen Mengen dieser Elemente, indem man den einen der Bestandtheile als konstant annimmt, so erhält man wieder Zahlen, an denen sich das Gesetz der multiplen Proportionen erkennen lässt: denn wie wir gesehen haben, beträgt die Sauerstoff-Menge auf 1 Th. Wasserstoff — im Wasser 8 Th., im Wasserstoffhyperoxyd 16 Th., diese Zahlen verhalten sich aber wie 1 : 2.

Dasselbe multiple Verhältniss wird an allen übrigen genau untersuchten bestimmten chemischen Verbindungen beobachtet [30]). Das Gesetz der multiplen Proportionen ist der allgemeine Ausdruck für diese Thatsache und muss daher bei der Betrachtung chemischer Verbindungen stets zu Grunde gelegt werden.

Das Gesetz der multiplen Proportionen wurde im Anfange dieses Jahrhunderts von **Dalton** (Professor in Manchester) bei der Untersuchung der Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff entdeckt. Dalton fand, dass in zwei gasförmigen Verbindungen dieser Elemente — dem Sumpfgas CH^4 und dem ölbildenden Gas C^2H^4 auf dieselbe Menge Wasserstoff multiple Mengen Kohlenstoff enthalten sind, und

30) Wenn z. B. ein Element mehrere Verbindungen mit Sauerstoff bildet, so folgt die Zusammensetzung dieser Oxyde dem Gesetze der multiplen Proportionen. Auf eine gegebene Menge des Metalles oder Metalloides verhalten sich die Mengen Sauerstoff in den verschiedenen Oxydationsstufen, wie 1 : 2, oder 1 : 3, oder 2 : 3, oder 2 : 7 u. s. w. So z. B. verbindet sich das Kupfer mit Sauerstoff mindestens in zwei Verhältnissen: es bildet die in der Natur vorkommenden Oxyde, von denen das eine als Kupferoxydul, das andere als Kupferoxyd bezeichnet wird; letzteres enthält doppelt so viel Sauerstoff, als ersteres: Cu^2O und CuO. Das Blei bildet auch zwei Oxydationsstufen — das Monoxyd und das Dioxyd: PbO und PbO^2. Die Mennige — eine ziemlich gebräuchliche rothe Farbe — ist ein Gemisch von Verbindungen dieser beiden Oxyde des Bleis mit einander; es wird dies bewiesen nicht nur dadurch, dass die Zusammensetzung der Mennige keine konstante ist, sondern auch durch die Beobachtung, dass Reagentien, welche Bleioxyd ausziehen können, z. B. Säuren, dasselbe aus der Mennige thatsächlich aufnehmen und Bleidioxyd hinterlassen.

Wenn eine Base mit einer Säure mehrere Salze — neutrale, saure, basische, Anhydrosalze — bildet, so geschieht dies gleichfalls nach dem Gesetz der multiplen Proportionen. Wollaston hat dies kurze Zeit nach der Entdeckung des genannten Gesetzes nachgewiesen.

Wir sahen in Kap. 1, dass Salze verschiedene Verbindungsstufen mit Krystallisationswasser bilden und zwar ebenfalls nach dem Gesetze der multiplen Proportionen. Sogar die unbestimmten chemischen Verbindungen, welche wir in den Lösungen vor uns haben, können ebenfalls unter das Gesetz der multiplen Proportionen gebracht werden, wenn man annimmt, dass die Lösungen unbeständige, nach diesem Gesetze zusammengesetzte Hydrate im Zustande der Dissoziation sind. Diese Annahme verleiht dem Gesetze der multiplen Proportionen noch allgemeinere Geltung, indem sie dasselbe auf alle Arten von chemischen Verbindungen, auch die sogen. unbestimmten ausdehnt. Ihre Hauptrichtung hat die heutige Chemie durch die Entdeckungen Lavoisier's und Dalton's erhalten und indem wir auch die unbestimmten chemischen Verbindungen dem Gesetze Dalton's unterwerfen, erreichen wir die Einheitlichkeit der chemischen Begriffe, die bei einer strengen Scheidung der bestimmten von den unbestimmten Verbindungen unmöglich wäre.

zwar in dem Sumpfgas halbsoviel Kohlenstoff, als im ölbildenden Gas. Obgleich die damaligen analytischen Methoden eine grosse Genauigkeit nicht zuliessen und Dalton daher Zahlen erhielt, die der Wirklichkeit nicht vollständig entsprachen, so wurde das von diesem Forscher entdeckte Gesetz durch spätere genauere Untersuchungen dennoch vollkommen bestätigt. Dalton hatte zur Erklärung dieses Gesetzes eine Hypothese aufgestellt, welche sich auf die atomistische Theorie der Materie gründete. In der That erklärt sich das Gesetz der multiplen Proportionen bei Annahme einer atomistischen Struktur des Stoffes in ausserordentlich einfacher Weise.

Die atomistische Theorie besteht im Wesentlichen darin, dass der Stoff als aus einer Anzahl kleinster, nicht weiter theilbarer Theilchen — den Atomen — bestehend gedacht wird, und zwar so, dass der von einem Körper eingenommene Raum von den Atomen nicht vollständig ausgefüllt ist, indem diese Atome sich in gewissen Abständen von einander, wie die Himmelskörper im Weltraum, befinden. Form und Eigenschaften der Körper werden nach dieser Theorie von der Lage der Atome im Raum und ihrem Bewegungszustande bestimmt und die an den Körpern beobachteten Erscheinungen — durch Veränderungen in der gegenseitigen Lage der Atome und der ihnen eigenen Bewegung erklärt. Die atomistische Auffassung des Stoffes tauchte schon im Alterthume[31]) auf; bis

31) Von den Philosophen des klassischen Alterthums stellten sich Leukipp, Demokrit und besonders Lukrez den Stoff aus Atomen, d. h. untheilbaren diskreten Theilchen bestehend vor. Die Unmöglichkeit einer solchen Annahme vom geometrischen Standpunkte aus, sowie die Folgerungen, welche von den Atomisten des Alterthums aus derselben abgeleitet wurden, machten die Verbreitung der atomistischen Lehre unmöglich; sie lebte, wie so viele andere, in den Köpfen ihrer Anhänger, ohne sich um die reale Welt der Thatsachen zu kümmern. Zwischen der heutigen atomistischen Theorie und der der Philosophen des Alterthums, besteht wol ein entfernter historischer Zusammenhang, wie zwischen den Lehren der Pythagoräer und dem System des Copernicus, ihrem Wesen nach zeigen aber diese Theorien einen weitgehenden Unterschied. Für uns ist das Atom untheilbar, nicht im geometrischen, abstrakten Sinne, sondern nur im realen — physikalischen und chemischen. Es wäre daher besser anstatt Atom die Bezeichnung **Individuum** zu gebrauchen. Das griechische Atom ist mit dem lateinischen Individuum gleichbedeutend, historisch haben aber diese Worte einen verschiedenen Sinn erhalten. Ein Individuum ist mechanisch und geometrisch theilbar, es ist nur in einem bestimmten realen Sinne ein Untheilbares. Die Sonne, die Erde, der Mensch, ein Insekt sind Individuen, obgleich sie geometrisch theilbar sind. Ebenso sind die Atome der heutigen Naturwissenschaft untheilbar im physikalisch-chemischen Sinne; sie bilden die Einheiten, mit denen die Wissenschaft beim Studium der Naturerscheinungen zu thun hat, wie wir bei Betrachtung der gesellschaftlichen Verhältnisse den Menschen als untheilbare Einheit vor uns haben, oder wie für die Astronomie die Himmelskörper Einheiten darstellen. Wenn, wie wir weiter unten sehen werden, die Wirbelhypothese auftaucht, nach welcher die Atome mechanisch komplizirte, durch physikalisch-mechanische Kräfte nicht theilbare Wirbel sind, so genügt dies allein zum Beweise, dass die Forscher unserer Zeit, indem sie die atomistische Theorie annahmen, nur dies Wort — die Form — von den Philosophen des Alterthums entlehnten, nicht aber den

heute steht ihr die dynamische Auffassung gegenüber, welche den Stoff nur als Erscheinungsform der Kräfte begreift. In der letzten Zeit wird von den meisten Gelehrten die atomistische Theorie angenommen; es darf aber nicht vergessen werden, dass die Vorstellungen der heutigen Atomistiker sich von Grund aus von denen der Philosophen des Alterthums unterscheiden. Nach der jetzt verbreiteten Vorstellung ist das Atom eigentlich ein Individuum oder eine Einheit, die durch physikalische[32]) und chemische Kräfte nicht mehr theilbar ist, während bei den Alten das Atom als mechanisch und geometrisch untheilbar aufgefasst wurde. Als **Dalton** (1804) das Gesetz der multiplen Proportionen entdeckt hatte, sprach er sich für die atomistische Theorie aus, da dieselbe eine sehr einfache Erklärung dieses Gesetzes ergab. Wenn die Theilbarkeit jedes einfachen Körpers begrenzt ist und die Atome diese Grenze der Theilbarkeit bilden, so muss die Entstehung eines zusammengesetzten Körpers aus einfachen in der Weise vor sich gehen, dass die verschiedenartigen Atome sich zu einem Atomsystem — einer **Molekel** — vereinigen. Da jedes Atom nur als untheilbares Ganze in ein solches System eintreten kann, so ergiebt sich daraus mit Nothwendigkeit, dass die Vereinigung in der Weise stattfinden muss, wie es die Gesetze der konstanten Gewichtsverhältnisse und der multiplen Proportionen verlangen: ein Atom eines Körpers kann sich mit einem, zwei, drei oder mehr Atomen eines andern Körpers verbinden. Die Ersetzung eines Elementes durch ein anderes erfolgt nach dem Gesetze der Aequivalente: hiernach treten ein oder mehrere Atome des gegebenen einfachen Körpers an die Stelle eines oder mehrerer Atome eines anderen einfachen Körpers in dessen

---

Inhalt. Diejenigen, welche in den Anschauungen der heutigen Atomisten nichts weiter als eine Wiederbelebung der metaphysischen Spekulationen der Alten zu sehen glauben, sind im Irrthum. Wie der Geometer, bei Betrachtung der Kurven, dieselben aus Geraden zusammengesetzt denkt, um dadurch die Analyse zu ermöglichen, so wendet auch der Naturforscher die atomistische Lehre in erster Linie als Mittel zur Analyse der Naturerscheinungen an. Natürlich werden sich auch heutzutage, wie im Alterthume und wie dies immer sein wird, Leute finden, welche abstrakten Spekulationen den Vorzug vor dem Studium des Realen geben; es werden sich daher auch Atomisten extremer Richtung finden. Aber nicht dieser Richtung gehören die grossen Verdienste der atomistischen Lehre, welche, wenn man darauf bestehen will, Alles auf das Alterthum zurückzuführen, die Lehren der alten Atomisten und der alten Dynamisten verbunden, in Wirklichkeit aber sich ganz selbstständig entwickelt hat.

32) Dalton und Viele nach ihm machten einen Unterschied zwischen den Atomen einfacher und zusammengesetzter Körper, wodurch ihre Anschauungen sich schon als grundverschieden von denen der Alten kennzeichneten. Heute nennen wir Atome nur die Individuen der einfachen Körper — dieselben sind weder physikalisch, noch chemisch theilbar; die Individuen der zusammengesetzten Körper, welche physikalisch nicht theilbar sind, durch chemische Kräfte aber in Atome getheilt werden können, nennen wir Molekeln.

Verbindungen. Die Atome der verschiedenen einfachen Körper mengen sich so zu sagen mit einander wie Sand mit Lehm gemengt werden können; eine vollständige Verschmelzung findet in dem ersteren Falle ebensowenig statt, wie in dem letzteren, die verschiedenartigen Atome reihen sich nur aneinander und es entsteht auf diese Weise aus den verschiedenen Theilen ein gleichartiges Ganzes. Die einfachste Form der Anwendung der atomistischen Lehre zur Erklärung chemischer Verbindungen zeigen die folgenden Beispiele [33]).

33) Bei dem heutigen Zustande der Wissenschaft muss jede Hypothese, welche den Bau des Stoffes erklären will, sei es die atomistische oder die dynamische, in demselben das Vorhandensein von verborgenen, direkt nicht wahrnehmbaren Bewegungen annehmen, ohne die es unmöglich ist, die Erscheinungen des Lichtes, der Wärme, des Gasdruckes und überhaupt die Gesammtheit der mechanischen, physikalischen und chemischen Vorgänge zu verstehen. Für das Alterthum war ausschliesslich das Thier die verkörperte Bewegung, für uns ist ohne selbstständige Bewegung nicht das geringste Theilchen des Stoffes denkbar; jedes dieser Theilchen besitzt in grösserem oder geringerem Grade einen Vorrath an lebendiger Kraft oder Energie. Der Begriff des Stoffes kann nicht mehr von dem der Bewegung getrennt werden, und es war auf diese Weise die Möglichkeit einer Wiederbelebung der dynamischen Theorie gegeben. In der atomistischen Lehre selbst gewann die Vorstellung immer mehr an Boden, dass die Welt der Atome wie die Welt der Himmelskörper beschaffen sei, dass sie wie diese ihre Sonnen, Planeten und Trabanten besitze, die von der ewigen lebendigen Kraft der Bewegung beseelt sind, Systeme — die Molekeln — bilden (wie unser Sonnensystem), untheilbar nur in dem Sinne, wie die Planeten des Sonnensystems, und ebenso beständig, wie das System des Weltalls.

Eine solche Vorstellung, die von einer absoluten Untheilbarkeit der Atome vollständig absieht, bringt Alles zum Ausdruck, was die Wissenschaft von einer Hypothese, welche den Bau des Stoffes erklären soll, verlangt. Noch mehr nähert sich der rein dynamischen Auffassung die nicht zum ersten Mal auftauchende **Wirbelhypothese**. Descartes war der erste, der diese Hypothese zu entwickeln versuchte, Helmholtz und Thomson haben ihr eine vollständigere und dem heutigen Stande der Wissenschaft mehr entsprechende Form gegeben; nach ihnen haben sie viele andere auf die Physik und Chemie angewandt. Als Ausgangspunkt dieser Hypothese dient der Wirbelring (anneau tourbillon, vortex). Ein allgemein bekanntes Beispiel solcher Wirbelringe sind die Ringe des Tabakrauches; künstlich kann man die Erscheinung hervorrufen, wenn man gegen eine mit einer runden Oeffnung versehene und mit Rauch gefüllte Pappschachtel einen kurzen Schlag führt; wie wir weiter unten sehen werden, gibt Phosphorwasserstoff beim Entweichen aus Wasser, wenn die Luft nicht bewegt ist, sehr schöne Wirbelringe. In solchen Wirbelringen beobachtet man eine beständige rotirende Bewegung der Theilchen um einen aequatorialen Kreis und es ist leicht zu bemerken, dass sie in ihrer fortschreitenden Bewegung ihre Form mit grosser Beharrlichkeit beibehalten. Das Atom wird nun als eine solche unveränderliche, in fortwährender innerer Bewegung begriffene Masse angesehen. Wie die mechanische Analyse lehrt, muss in einem reibungslosen Medium ein solcher Wirbelring unverändert fortbestehen. Solche Ringe konnen sich mit einander zu Gruppen vereinigen und wieder trennen, und, ohne absolut untheilbar zu sein, dennoch nicht in ihre Theile zerfallen. Bis jetzt befindet sich übrigens die Wirbelhypothese erst in ihrem Anfangsstadium, ihre Anwendbarkeit zur Erklärung chemischer Erscheinungen ist noch nicht ganz deutlich, obgleich durchaus nicht unmöglich, sie bringt kein Licht in das unaufgeklärte Problem der Beschaffenheit des

Eine bestimmte ganze Zahl von n Atomen eines einfachen Körpers A verbindet sich mit einer ebenfalls ganzen Zahl von m Atomen eines anderen einfachen Körpers B zu einem zusammengesetzten Körper A^nB^m; jede Molekel dieses letzteren enthält die Atome von A und B in diesem Mengenverhältniss, daher muss der zusammengesetzte Körper eine **bestimmte Zusammensetzung** besitzen, welche durch die Formel A^nB^m ausgedrückt wird, wobei A und B die Gewichte der Atome und n und m die relativen Mengen dieser Atome in der Verbindung bezeichnen. Bilden nun dieselben zwei Elemente A und B, ausser A^nB^m eine andere Verbindung A^rB^q, so können wir die Zusammensetzung der ersteren Verbindung durch $A^{nr}B^{mr}$ (was dasselbe ist wie $A^n B^m$) und die der letzteren durch $A^{nr}B^{qn}$ ausdrücken; da also auf eine gegebene Menge des einen

zwischen den Wirbelringen befindlichen Raumes (wie es auch unklar bleibt, was zwischen den Atomen und zwischen den Planeten sich befindet), sie gibt keine Antwort auf die Frage von der Natur der sich bewegenden Substanz der Wirbelringe; daher ist sie bis jetzt nur der Keim einer Hypothese über den Bau des Stoffes und braucht hier nicht ausführlicher besprochen zu werden.

Von Dalton's Zeit an bis auf den heutigen Tag hat die Frage, ob die mechanische Theilbarkeit des Stoffes eine begrenzte ist, die Naturforscher oft beschäftigt (und wird es natürlich auch in Zukunft thun); die Atomisten suchten eine Antwort auf diese Frage in den verschiedensten Gebieten der Natur. Ich wähle ein Beispiel, das nicht in die Chemie gehört, um zu zeigen, wie eng der Zusammonhang zwischen den verschiedenen Zweigen der Naturkunde ist.

Wollaston schlug die Untersuchung der Atmosphären der Himmelskörper als Methode zur Prüfung der atomistischen Hypothese auf ihre Richtigkeit vor. Wenn die Theilbarkeit der Materie eine unbegrenzte ist, so muss die Luft unserer Atmosphäre infolge ihrer Elasticität in den Weltraum ebenso diffundiren, wie sie auf der Erde sich überallhin verbreitet; es können also bei dieser Annahme im Weltraum nirgends die Bestandtheile der Luft fehlen. Ist dagegen die Materie nur bis zu einer gewissen Grenze — dem Atom — theilbar, so *können* Himmelskörper existiren, die keine Athmosphäre besitzen, und würden derartige Himmelskörper entdeckt, so wäre dies ein wichtiger Hinweis auf die Richtigkeit der atomistischen Hypothese. Für einen solchen Himmelskörper wurde seit lange der Mond gehalten und wurde dieses, besonders in Anbetracht der Nähe des Mondes von der Erde, als der beste Beweis zu Gunsten der atomistischen Anschauung angeführt. Dieser Beweis wurde theilweise durch den Einwand entkräftet, dass die gasförmigen Bestandtheile unserer Atmosphäre bei den niedrigen Temperaturen, welche, wie damals angenommen wurde, in den höheren Regionen der Athmosphäre herrschen, in den flüssigen und festen Zustand übergehen könnten (Poisson). Eine Reihe von Untersuchungen (Pouillet) zeigte jedoch, dass die Temperatur des Himmelsraumes eine relativ nicht sehr niedrige und in unseren Versuchen vollkommen erreichbare ist, so dass jedenfalls bei geringen Druckgraden eine Verflüssigung der Luftgase nicht zu erwarten ist. Man könnte also in dem Fehlen einer Mondatmosphäre, vorausgesetzt, dass diese Beobachtung sicher festgestellt wäre, eine Bestätigung der atomistischen Hypothese sehen. Als Beweis dafür, dass der Mond keine Atmosphäre besitze, wurde die Beobachtung angesehen, dass beim Durchgange des Mondes zwischen einem Sterne und dem Auge des Beobachters am Rande der Mondscheibe keine Lichtbrechung stattfindet. In der Nähe des Mondrandes wird keine scheinbare Verschiebung der Lage eines Sternes am Himmel beobachtet, was beim Vorhandensein einer Athmosphäre auf dem Monde nicht der Fall sein könnte. Nun ist aber

Elementes A^{nr} solche Mengen des anderen kommen, die sich wie *mr* zu *qn* verhalten, d. h. wie ganze Zahlen (da *m*, *r*, *q* und *n* ganze Zahlen sind), so ergiebt sich aus dieser Betrachtung das Gesetz der multiplen Proportionen.

Mit derselben Einfachheit, wie die Gesetze der konstanten Gewichtsverhältnisse und der multiplen Proportionen, lässt sich auf Grund der atomistischen Theorie auch das dritte Gesetz der bestimmten chemischen Verbindungen — **das Gesetz der Aequivalente** ableiten. Wenn eine gewisse Gewichtsmenge des Körpers C sich mit dem Gewichte *a* des Körpers A und dem Gewichte *b* des Körpers B verbindet, so müssen A und B sich mit einander in den Mengen *a* und *b* (oder dem Vielfachen derselben) verbinden. Aus dem Begriffe der Atome ergibt sich dies mit Nothwendigkeit. Wenn

der Schluss auf die Nichtexistenz einer Mondatmosphäre aus der angeführten Beobachtung durchaus nicht unanfechtbar, er wird vielmehr durch genaue Beobachtungen, welche das Vorhandensein einer Atmosphäre auf dem Monde beweisen, hinfällig gemacht. Bekanntlich ist die Mondoberfläche von einer grossen Anzahl von Bergen bedeckt, welche meist die für Vulkane charakteristische Form des Kegels besitzen. Der vulkanische Charakter dieser Berge wurde durch die im Oktober 1866 beobachtete Veränderung der Form eines derselben — des Linné-Kraters — bewiesen.[1] Am Rande der Mondscheibe müssen sich auch solche Berge befinden, im Profil gesehen verdecken sie die Mondoberfläche gänzlich, so dass dasjenige, was uns als der Rand der Mondscheibe erscheint — die Spitzen dieser Berge sind und unserer Beobachtung nur die Erscheinungen auf diesen letzteren und nicht an der Oberfläche des Mondes zugänglich sind. Die Mondberge besitzen eine grössere Höhe, als die der Erde, und auf ihren Spitzen muss daher die Mondatmosphäre ausserordentlich verdünnt sein, wenn sie auch an der Mondoberfläche selbst eine wahrnehmbare Dichte besitzten mag. Da die Masse des Mondes bekannt ist — sie beträgt den 82-ten Theil der Erdmasse — so lässt sich annähernd berechnen, dass unsere Atmosphäre an der Mondoberfläche eine 25-mal geringere Dichte besitzen müsste, als auf der Erde. Folglich kann auch an der Mondoberfläche selbst die Lichtbrechuug keine starke sein, während auf den Spitzen der Mondberge sie so unbedeutend sein muss dass sie innerhalb der Fehlergrenzen unserer Beobachtungen liegt. Das Fehlen der Lichtbrechung am Mondrande kann also nicht als Beweis für die Nichtexistenz einer Atmosphäre auf dem Monde gelten. Nun aber giebt es sogar eine Reihe von Beobachtungen, welche zu der Annahme führen, dass eine solche Atmosphäre existirt. Diese Beobachtungen stammen von John Herschell, der in folgenden Worten über dieselben berichtet: «Häufig wurde bei der Verdeckung von Sternen durch den Mond eine eigenthümliche optische Illusion beobachtet: vor dem Verschwinden schien der Stern den Rand des Mondes zu überschreiten und blieb dann, manchmal längere Zeit, durch die Mondscheibe hindurch sichtbar. Ich selbst habe diese Erscheinung beobachtet und sie wird von den glaubwürdigsten Zeugen bestätigt. Ich rechne diese Erscheinung zu den optischen Illusionen, halte es aber auch nicht für unmöglich, dass der Stern durch tiefe Spalten in dem Mondrande sichtbar ist». Geniller in Belgien hat (1856) eine den Ansichten von Cassini, Euler u. a. entsprechende Erklärung dieser Erscheinung gegeben; er behauptet, dass dieselbe durch die Lichtbrechung in den Thälern der am Mondrande befindlicheu Berge bedingt wird. In der That, wenn auch diese Thäler (wahrscheinlich) die Form gerader Spalten nicht besitzen, so kann in ihnen das Licht eines hinter dem Monde befindlichen Sternes unter Umständen so gebrochen werden, dass der Stern, dennoch dem Beobachter auf der Erde sichtbar bleibt. Geniller bemerkt ferner, dass die Dichte der Atmosphäre auf der

A, B und C die Atomgewichte der drei Körper bezeichnen und (der Einfachheit halber) je ein Atom jedes der Körper in Verbindung tritt, so muss offenbar, wenn C die Verbindung AC und BC gibt, A mit B die Verbindung AB oder ein Vielfaches $A^n B^m$ geben.

Der Schwefel verbindet sich mit Wasserstoff und mit Sauerstoff. Im Schwefelwasserstoff sind auf 2 Gewichtstheile Wasserstoff 32 Gewichtstheile Schwefel enthalten, was durch die Formel H^2S ausgedrückt wird. Das Sckwefeldioxyd SO^2 enthält auf 32 Th. Schwefel 32 Th. Sauerstoff, folglich muss nach dem Gesetz der Aequivalente der Wasserstoff mit dem Sauerstoff in dem Verhältniss von 2 Th. des ersteren zu 32 Th. des letzteren, oder dem Vielfachen dieser Zahlen, sich verbinden. In der That wissen wir schon, dass auf 2 Th. Wasserstoff im Wasserstoffhyperoxyd 32 Th. und im Wasser 16 Th., Sauerstoff enthalten sind. Dasselbe gilt für alle übrigen chemischen Verbindungen. Diese aus der atomistischen Theorie sich ergebende Folgerung, welche in allen Analysenergebnissen ihre Bestätigung findet, bildet eines der wichtigsten Gesetze der Chemie. Es ist dies ein Gesetz, weil es das *Verhältniss* zwischen den Gewichtsmengen der in chemische Verbindungen eintretenden Körper zum Ausdruck bringt, und zwar ein absolut genaues, nicht nur annähernd richtiges Gesetz. Es ist ein Naturgesetz und keine Hypothese, denn würde auch die ganze atomistische Lehre als falsch erkannt — so würden dennoch die Gesetze der multiplen Proportionen und der Aequivalente, als Ausdruck realer Thatsachen, ihre Geltung vollkommen beibehalten. Die atomistische Theorie lässt diese Gesetze voraussehen; historisch ist das Gesetz der Aequivalente mit dieser Theorie auf das engste verbunden, das Gesetz und die Theorie sind aber

Mondoberfläche, infolge der langen Mondnächte, an verschiedenen Orten sehr ungleich sein muss. Auf der unbeleuchteten Seite des Mondes muss während der langen (13 mal 24 Stunden dauernden) Nacht intensive Kälte herrschen und die Atmosphäre dichter sein, als auf der warmen beleuchteten Seite. Die verschiedene Temperatur der beiden Mondhälften erklärt auch das Fehlen von Wolken auf der sichtbaren Seite des Mondes ungeachtet der Existenz von Luft und Wasserdampf auf demselben. Nach dem Gesagten kann das Vorhandensein einer Mondatmosphäre nicht geleugnet werden, es kann vielmehr mit gewissem Recht angenommen werden, dass eine solche existirt und dass die Luft überhaupt überall im Weltraum verbreitet ist. Auf der Sonne und den Planeten ist die Existenz einer Atmosphäre durch die astronomischen Beobachtungen sicher festgestellt; auf dem Jupiter und Mars können sogar wolkenartige Bildungen beobachtet werden.

Die atomistische Lehre, die nur eine begrenzte mechanische Theilbarkeit der Materie zulässt, darf also, wenigstens bis jetzt, nur als eine Annahme betrachtet werden welche die Analyse der Erscheinungen erleichtert, ebenso wie in der Mathematik bei Betrachtung einer Kurve dieselbe als aus einer sehr grossen Anzahl Gerader bestehend gedacht wird. Die Annahme der Atome gibt unseren Vorstellungen von den Erscheinungen eine grosse Einfachheit, aber eine Nothwendigkeit liegt für diese Annahme nicht vor. Nothwendig und über jeden Zweifel erhaben ist nur der Begriff der Individualität der Theile des Stoffes, welche wir in den chemischen Elementen kennen.

mit einander nicht identisch, es existirt nur ein bestimmter Zusammenhang zwischen beiden. Durch die atomistische Hypothese wird das Gesetz der Aequivalente leicht verständlich, ohne diese Hypothese wäre es äusserst schwer sich von demselben einen richtigen Begriff zu machen. Die Thatsachen, welche das Gesetz zum Ausdruck bringt, waren natürlich schon früher vorhanden, man sah sie aber nicht, ehe zu ihrer Erklärung die atomistische Lehre herangezogen wurde. An diesem Beispiele zeigt sich die Bedeutung der Hypothesen. Wie die Geschichte der Wissenschaften lehrt, sind Hypothesen für die Wissenschaft nothwendig, ihnen verdankt dieselbe die harmonische Einfachheit, welche sonst schwer zu erreichen wäre und man kann mit vollem Rechte sagen, dass es besser ist sich an eine Hypothese zu halten, die mit der Zeit sich als falsch erweisen kann, als keine Hypothese anzuerkennen. Wie der Pflug die Arbeit des Ackermannes, so erleichtern und richten die Hypothesen die wissenschaftliche Arbeit — das Erkennen der Wahrheit und deuten die Verbesserungen an, deren die Arbeit und die Arbeitsmittel bedürfen.

Fünftes Kapitel.

Stickstoff und Luft.

Der gasförmige *Stickstoff* macht etwa $^4/_5$ der Luft (dem Volum nach) aus und bildet folglich eine höchst bedeutende Masse derselben. Dennoch scheint der Stickstoff trotz seiner bedeutenden Menge gar keine Rolle in der Atmosphäre zu spielen, deren chemische Wirkung hauptsächlich durch den Sauerstoffgehalt bedingt wird. Eine solche Vorstellung von der Rolle des Luft-Stickstoffs kann aber schon deshalb nicht richtig sein, weil in reinem Sauerstoff Thiere in einen unnormalen Zustand kommen und sogar zu Grunde gehen; ausserdem bildet der Stickstoff der Luft, freilich nur langsam und allmählich, verschiedenartige Verbindungen, von denen viele in der Natur, namentlich für das Leben der Organismen eine sehr wichtige Bedeutung haben. Weder Pflanzen, noch Thiere absorbiren den Stickstoff direkt, sondern nehmen ihn aus bereits fertig gebildeten Stickstoffverbindungen auf: die Pflanzen aus stickstoffhaltigen Substanzen, die im Boden und Wasser vorkommen, die Thiere dagegen aus Stickstoffverbindungen, die in den Pflanzen oder andern Thieren enthalten sind. Die atmosphärische Elektrizität befördert (wie später erklärt werden wird) den Uebergang des gasförmigen Stickstoffs in solche Stickstoffverbindungen, welche, indem sie mit dem Regen in den Boden kommen, zur Ernährung der Pflanzen dienen. Eine reichliche Ernte tritt unter sonst gleichen Bedingungen nur dann ein, wenn im Boden

bereits **fertige Stickstoffverbindungen** vorhanden sind, entweder solche, welche in der Luft und im Wasser vorkommen, oder solche, welche sich aus den Zersetzungsprodukten von pflanzlichen oder thierischen Stoffen bilden (z. B. im Miste). Die in Thieren vorkommenden Stickstoffverbindungen stammen aus Substanzen, welche zuerst in Pflanzen entstanden sind. Auf diese Weise nehmen alle Stickstoffverbindungen, sowol die in Thieren, als auch in Pflanzen vorkommenden, ihren Ursprung aus dem Stickstoff der Luft, aber nicht direkt, denn letzterer muss vorher mit den andern Elementen der Luft in Verbindung getreten sein.

Für Pflanzen und Thiere sind die Stickstoffverbindungen von besonders wichtiger Bedeutung; denn weder Pflanzen- noch Thierzellen, d. h. die Elementarformen der Organismen, können ohne einen Gehalt an Stickstoffsubstanz existiren. Das Leben eines Organismus offenbart sich zuerst in diesen Stickstoffverbindungen. Die Keime, Samen und andere Theile, durch welche sich die Zellen vermehren, zeichnen sich durch einen reichen Gehalt an Stickstoffverbindungen aus; von den chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen hängt zu allererst die Gesammtheit der Erscheinungen ab, welche den Organismen eigen sind. Es genügt z. B. darauf hinzuweisen, dass für die sich so deutlich von einander unterscheidenden pflanzlichen und thierischen Organismen die verschiedene Intensität ihrer Lebensvorgänge charakteristisch ist und dass diese Organismen gleichzeitig auch einen verschiedenen Gehalt an Stickstoffverbindungen aufweisen. In den Pflanzen, welche im Vergleich zu den Thieren eine geringe Thätigkeit zeigen, keine willkürlichen Bewegungen besitzen u. s. w. ist der Gehalt an Stickstoffverbindungen viel geringer, als in den Thieren, deren Gewebe fast ausschliesslich aus Stickstoffverbindungen bestehen. Bemerkenswerth ist, dass die stickstoffhaltigen Theile der Pflanzen, namentlich der niederen, zuweilen Formen und Eigenschaften aufweisen, durch welche sie sich den thierischen Organismen nähern; hierher gehören z. B. die die Vermehrung bewirkenden sogenannten Zoosporen der Algen. Wenn diese Zoosporen die Algen verlassen, so zeigen sie sich in vielen Beziehungen niederen Thieren ähnlich, indem sie ebenso wie diese letzteren sich willkürlich bewegen können. Auch ihrer Zusammensetzung nach nähern sie sich den Thieren, denn ihre äussere Membran enthält Stickstoffsubstanzen. Wenn aber die Zoosporen sich mit der stickstofffreien Zellstoffmembran bedeckt haben, welche allen gewöhnlichen Pflanzenzellen eigen ist, so verlieren sie auch jede Aehnlichkeit mit thierischen Zellen und werden zu jungen Pflanzen. Dieses verschiedene Verhalten berechtigt zur Voraussetzung, dass der Unterschied in den Lebensverrichtungen der Thiere und Pflanzen durch einen verschiedenen Gehalt an Stickstoffsubstanzen bedingt wird.

Die in den Pflanzen und Thieren vorkommenden Stickstoffsubstanzen gehören zu den komplizirtesten und sich leicht verändernden chemischen Verbindungen; darauf weist schon ihre elementare Zusammensetzung hin, denn ausser Stickstoff enthalten dieselben: Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel. Infolge ihrer grossen Unbeständigkeit können diese Stickstoffverbindungen schon unter sehr vielen Bedingungen, unter welchen andere zusammengesetzte Körper unverändert bleiben, die ununterbrochenen Umwandlungen erleiden, welche die erste Bedingung der Lebensthätigkeit bilden. Diese komplizirten und veränderlichen Stickstoffverbindungen der Organismen nennt man **Eiweissstoffe**. Allen bekannte Beispiele von Eiweissstoffen sind das Eiereiweiss. das Fleisch der Thiere, der Käsestoff der Milch, der im Mehle enthaltene Kleber, u. s. w.

In der Erdrinde findet sich der Stickstoff in Form von Verbindungen, welche Reste von Pflanzen und Thieren bilden oder welche aus dem Stickstoff der Luft durch Vereinigung des Stickstoffs mit anderen Bestandtheilen derselben sich gebildet haben. In andern Formen ist der Stickstoff in der Erdrinde nicht aufgefunden worden, so dass derselbe, zum Unterschiede vom Sauerstoffe, als ein Element angesehen werden muss, das nur auf der Erdoberfläche vorkommt, ohne ins Innere der Erde zu dringen [1]).

Im freien Zustande **bildet sich der Stickstoff** bei der Zerstörung **Stickstoff haltiger organischer Substanzen**, die in den Organismen enthalten sind; so z. B. bei der Verbrennung dieser Substanzen. Beim Glühen mit Kupferoxyd verbrennen alle stickstoffhaltigen organischen Substanzen: der Sauerstoff verbindet sich mit dem Kohlenstoffe, Schwefel und Wasserstoffe, während der Stickstoff im freien Zustande ausgeschieden wird, weil er bei der hohen Temperatur keine irgend beständige Verbindung bilden kann. Gleichzeitig entstehen aus dem Kohlenstoffe — Kohlensäure und aus dem Wasserstoffe — Wasser, so dass zur Isolirung des reinen Stickstoffs die Kohlensäure aus den gasförmigen Zersetzungsprodukten entfernt werden muss, was man leicht durch Natronlauge erreicht.

---

1) Dass in der Erde keine anderen stickstoffhaltigen Substanzen vorkommen, ausser denen, die in dieselbe mit Organismenresten und aus der Luft, mit dem Regenwasser gelangen, lässt sich durch die folgenden zwei Umstände erklären. Erstens durch die Unbeständigkeit vieler Stickstoffverbindungen, die sich leicht unter Bildung von gasförmigem Stickstoff zersetzen, und zweitens dadurch, dass die salpetersauren Salze, die das Produckt der Einwirkung der Luft auf viele stickstoffhaltige, namentlich organische Verbindungen ausmachen, in Wasser leicht löslich sind und, indem sie daher mit dem Wasser in tiefere Erdschichten gelangen, dort ihren Sauerstoff abgeben. Die Bildung gasförmigen Stickstoffs ist ohne Zweifel, wenn auch nicht immer, so doch grösstentheils das Resultat der Veränderungen, welche die in die Erde gelangenden organischen Stickstoffverbindungen erleiden. So z. B. enthält das sich aus Steinkohlen ausscheidende Gas (neben CH^4, CO^2 u. and.) immer auch viel Stickstoff.



Den ausgeschiedenen Stickstoff kann man messen und auf diese Weise den Stickstoffgehalt einer organischen Verbindung bestimmen.

Auch aus der Luft lässt sich der Stickstoff leicht gewinnen, da der Sauerstoff derselben mit vielen Substanzen in Verbindung tritt. Um der Luft ihren Sauerstoff zu entziehen, benutzt man gewöhnlich entweder Phosphor oder metallisches Kupfer; selbstverständlich können auch viele andere Substanzen dazu angewandt werden. Lässt man ein Schälchen mit Phosphor mittelst eines Korkes in einem mit Wasser gefüllten Gefässe schwimmen und bedeckt dasselbe, nachdem man den Phosphor entzündet, sofort mit einer Glasglocke, so wird durch die Verbrennung des Phosphors der in der Glocke eingeschlossenen Luft aller Sauerstoff entzogen, während der Stickstoff zurückbleibt. Infolge dessen wird nach eingetretener Abkühlung das Wasser in der Glocke höher stehen, als ausserhalb derselben. Bequemer und vollständiger gewinnt man den Stickstoff aus der Luft durch Ueberleiten derselben über Kupferspäne, d. h. metallisches Kupfer, das man in einer Röhre ins Glühen bringt. Das Kupfer verbindet sich dann mit dem Sauerstoff und geht in schwarzes Kupferoxyd über. Ist die Kupferschicht genügend lang und der Luftstrom langsam, so wird der Luft aller Sauerstoff entzogen und man erhält nur Stickstoff [2]).

Den Stickstoff kann man auch aus vielen seiner Verbindungen mit Sauerstoff [3]) und Wasserstoff erhalten [4]); am besten benutzt man dazu ein Gemisch, welches einerseits eine Verbindung von Sticksfoff mit Sauerstoff — das Salpetrigsäureanhydrid N^2O^3 — und andrerseits Ammoniak NH^3, d. h. eine Verbindung von Stickstoff mit Wasser-

2) Kupfer (am besten in Form von Drehspänen, um die der Einwirkung ausgesetzte Fläche zu vergrössern) absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von sauren Lösungen Sauerstoff und bildet Kupferoxyd CuO; am besten geht die Absorption in Gegenwart von Ammoniaklösung vor sich, wobei eine blau-violette Lösung von Kupferoxyd in Ammoniak entsteht. Auf diese Weise erhält man leicht Stickstoff, wenn man mit Kupferdrehspänen einen Cylinder füllt, durch dessen obere Oeffnuug mittelst eines Korkes ein mit einem Hahne versehener Trichter luftdicht eingestellt ist. Lässt man aus dem Trichter tropfenweise Ammoniaklösung auf das Kupfer fliessen und gleichzeitig (aus einem Gasometer) durch den Cylinder einen langsamen Luftstrom streichen, so wird aller Sauerstoff absorbirt und aus dem Cylinder kommt nur Stickstoff, den man zur Entfernung des mitgerissenen Ammoniaks durch Wasser leitet.

3) Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs (z. B. N^2O, NO, NO^2) zersetzen sich schon beim Erhitzen und geben beim Einwirken von glühendem Kupfer, Natrium u. and. Metallen ihren Sauerstoff ab, so dass der Stickstoff frei wird. Nach V. Meyer und Langer (1885) zersetzt sich Stickstoffoxydul N^2O schon unter 900°, jedoch nicht vollständig. Die Zersetzung des Stickstoffoxydes tritt selbst bei 1200° nicht ein, ist aber bei 1700° vollständig.

4) Chlor und Brom (im Ueberschuss angewandt), ebenso wie unterchlorigsaure Salze (Bleichsalze) entziehen dem Ammoniak NH^3 seinen Wasserstoff und geben Stickstoff. Man erhält auf diese Weise den Stickstoff am einfachsten durch Einwirken einer Lösung von unterbromigsaurem Natrium auf festen Salmiak.

stoff enthält. Beim Erwärmen dieses Gemisches verbindet sich der Sauerstoff des Salpetrigsäureanhydrids mit dem Wasserstoff des Ammoniaks und bildet Wasser, während gasförmiger Stickstoff entweicht: $2NH^3 + N^2O^3 = 3H^2O + 4N$. Um auf diese Weise Stickstoff darzustellen, sättigt man eine Lösung von Aetzkali mit Salpetrigsäureanhydrid, wobei sich salpetrigsaures Kalium KNO^2 bildet, und eine Chlorwasserstofflösung mit Ammoniak, wobei man eine salzartige Substanz — den Salmiak NH^4Cl erhält. Vermischt man nun die auf diese Weise erhaltenen Lösungen und erwärmt sie, so verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung: $KNO^2 + NH^4Cl = KCl + 2H^2O + N^2$. Das Eintreten dieser Reaktion erklärt sich dadurch, dass die beiden Verbindungen KNO^2 und NH^4Cl Salze sind, deren Metalle sich gegenseitig ersetzen und Chlorkalium KCl und salpetrigsaures Ammonium NH^4NO^2 geben; letzteres zerfällt sogleich in $2H^2O + N^2$. Bei Zimmertemperatur tritt übrigens diese Reaktion nicht ein, aber sehr leicht bei schwachem Erwärmen. Von den entstehenden Körpern ist nur der Stickstoff gasförmig, das Chlorkalium dagegen ist nicht flüchtig und bleibt in dem Apparate zurück, in welchem das Gemisch erwärmt wird. Leitet man das entweichende Gas, um es zu trocknen, durch Schwefelsäure (welche auch das mit dem Stickstoff entstehende Ammoniak zurückhält), so erhält man reinen Stickstoff.

Stickstoff ist ein gasförmiger Körper, der sich seinem Aussehen nach durchaus nicht von der Luft unterscheidet; seine Dichte beträgt im Verhältniss zu Wasserstoff 14, d. h. er ist etwas leichter als Luft; ein Liter Stickstoff wiegt 1,256 Gramm. Im Gemisch mit dem etwas schwereren Sauerstoff bildet er die Luft. Ebenso wie Sauerstoff und Wasserstoff gehört der Stickstoff zu den Gasen, die sich nur schwer verflüssigen lassen; seine Löslichkeit in Wasser und anderen Flüssigkeiten ist gering. Die absolute Siedetemperatur[5]) beträgt — 140°; oberhalb dieser Temperatur kann der Stickstoff durch keinen Druck verflüssigt werden, unterhalb dieser Temperatur dagegen schon durch einen Druck von 50 Atmosphären. Verflüssigter Stickstoff siedet bei — 193° und kann daher zur Erzeugung von grosser Kälte benutzt werden. Verdampft verflüssigter Stickstoff unter vermindertem Drucke bei etwa — 203°, so erstarrt der zurückbleibende Theil desselben zu einer farblosen schneeartigen Masse. Der Stickstoff ist selbst nicht brennbar und unterhält auch keine Verbrennung; von keinem Reagens wird er absorbirt, wenigstens nicht bei gewöhnlicher Temperatur; es kommen also dem Stickstoff eine ganze Reihe von negativen chemischen Merkmalen zu. Man fasst dieselben dahin zusammen, dass der Stickstoff keine Energie zum Eingehen von

5) Vergl. Kap. 2, Anm. 29.

Verbindungen besitzt. Die Verbindungen, die der Stickstoff sowol mit Wasserstoff, als auch mit Sauerstoff, Kohlenstoff und einigen Metallen bildet, können nur unter besonderen Bedingungen entstehen. Beim Glühen verbindet sich nämlich der Stickstoff direkt mit Bor, Titan und Silicium, unter Bildung von sehr beständigen Verbindungen [6]), die ganz andere Eigenschaften zeigen, als die Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff. Mit Kohle verbindet sich der Stickstoff übrigens nicht direkt, wenn diese beiden Elemente allein mit einander geglüht werden, aber die Vereinigung erfolgt relativ leicht, wenn ein Gemisch von Kohle mit kohlensauren Salzen, namentlich mit K^2CO^3 und $BaCO^3$, in einer Stickstoffatmosphäre geglüht wird; es entstehen hierbei Cyanmetalle: $K^2CO^3 + 4C + N^2 = 2KCN + 3CO$ [7]).

Der Stickstoff ist zugleich mit dem Sauerstoff in der Luft enthalten; direkt verbinden sich diese Elemente nicht mit einander. Wie aber bereits Cavendish im vorigen Jahrhundert zeigte, erfolgt **die Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff beim Einwirken von elektrischen Funken.** Lässt man durch ein feuchtes [8]) Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff, z. B. Luft, elektrische Funken schlagen, so bilden sich infolge der stattfindenden Vereinigung braune Dämpfe von Stickstoffoxyden [9]), aus welchen dann eine Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff enthaltende Verbindung, nämlich die Salpeter-

---

6) Die Vereinigung mit Bor erfolgt unter Erglühen; Titan verbindet sich so leicht mit Stickstoff, dass es schwer ohne einen Gehalt an Stickstoff zu erhalten ist. Es ist höchst bemerkenswerth, dass die Verbindungen des Stickstoffs mit diesen nicht flüchtigen einfachen Körpern sehr beständig und auch nicht flüchtig sind. Von Einfluss ist hier wol der physikalische Zustand der Elemente, mit denen sich der Stickstoff vereinigt, und wol auch der Zustand der entstehenden Stickstoffverbindung. Kohlenstoff ($C = 12$) gibt mit Stickstoff Cyan, eine unbeständige, gasförmige Verbindung C^2N^2, von geringem Molekulargewicht, während der Borstickstoff ($B = 11$) ein fester, nicht flüchtiger und sehr beständiger Körper ist. Die Zusammensetzung desselben BN ist eigentlich dieselbe, wie die des Cyans, doch ist anzunehmen, dass der Borstickstoff ein grösseres Molekulargewicht besitzt.

7) So viel bekannt ist, erreicht diese Reaktion eine Grenze, wahrscheinlich weil das Cyan CN selbst in Kohle und Stickstoff zerfällt.

8) Frémy und Becquerel machten die Beobachtung, dass beim Durchschlagen von Funken durch trockne Luft braune Stickstoffdioxyddämpfe entstehen.

9) Entzündet man ein Gemisch von 1 Volum Stickstoff mit 14 Volumen Wasserstoff, so erhält man Wasser und eine bedeutende Menge von Salpetersäure. Möglicher Weise entsteht auch theilweise aus diesem Grunde bei der langsamen Oxydation von organischen stickstoffhaltigen Substanzen, in Gegenwart eines Luftüberschusses, eine geringe Menge von Salpetersäure. Begünstigt wird die Bildung der letzteren durch die Gegenwart eines Alkalis, das sich mit der entstehenden Säure verbinden kann. Leitet man durch Wasser, in dem Stickstoff und Sauerstoff aus der Luft gelöst sind, einen galvanischen Strom, so erfolgt Vereinigung des sich entwickelnden Wasserstoffs und Sauerstoffs mit Stickstoff zu Ammoniak und Salpetersäure.



säure NHO^3 entsteht [10]). Letztere lässt sich leicht nicht nur dadurch erkennen, dass sie Lakmuspapier röthet, sondern auch durch ihre stark oxydirenden Eigenschaften; sie oxydirt z. B. sogar Quecksilber. Aehnliche Bedingungen, wie die eben beschriebenen, existiren in der Natur während der Gewitter und anderer elektrischen Entladungen, die in der Atmosphäre vor sich gehen; Spuren von Salpetersäure sind daher immer in der Luft und im Regenwasser enthalten [11]).

Weitere Beobachtungen haben gezeigt, dass unter dem Einfluss elektrischer Entladungen [12]), sowol stiller, als auch Funken

---

Wenn Kupfer sich in Gegenwart von Ammoniak bei Zimmertemperatur auf Kosten der Luft oxydirt, so vereinigt sich der Sauerstoff nicht nur mit dem Kupfer, sondern theilweise auch mit Stickstoff zu salpetriger Säure.

Die Vereinigung des Stickstoffs mit Sauerstoff, z. B. unter der Einwirkung von Funken erfolgt nicht, wie die eines Gemisches von Sauerstoff mit Wasserstoff, unter Explosion, weil hierbei Wärme nicht entwickelt, sondern aufgenommen wird — es wird also Energie verbraucht, nicht ausgeschieden. Es kann daher keine Wärme-Uebergabe von Molekel zu Molekel vor sich gehen, wie es bei der Explosion von Knallgas geschieht. Ein jeder Funke ruft nur die Bildung einer bestimmten Menge der Verbindung von Stickstoff mit Sauerstoff hervor, gibt aber den benachbarten Molekeln keinen Anstoss zur weiteren Reaktion. Die Vereinigung des Wasserstoffs mit Sauerstoff ist eine exothermische Reaktion und die des Stickstoffs mit Sauerstoff eine endothermische.

Besonders begünstigt wird die Oxydation des Stickstoffs bei der Explosion von Knallgas, wenn letzteres im *Ueberschuss* vorhanden ist. Bei der Explosion von 2 Vol. Knallgas mit 1 Vol. Luft wird $^1/_{10}$ der Luft in Salpetersäure übergeführt, so dass man nach der Explosion nur $^9/_{10}$ der angewandten Luft zurückerhält. Nimmt man aber mehr Luft, z. B. auf 2 Vol. Knallgas 4 Vol. Luft, so erhält man nach der Explosion (die bei viel niedrigerer Temperatur erfolgen wird) keine Salpetersäure und das angewandte Luftvolum bleibt unverändert. Hieraus ergiebt sich für die Benutzung des Eudiometers die Regel: zur Abschwächung der Explosion kein geringeres Volum Luft zu nehmen, als das des vorhandenen Knallgases. Nimmt man aber zu viel Luft, so wird überhaupt keine Explosion erfolgen (vergl. Kap. 3 Anm. 34).

10) Zuerst erhält man wirklich Stickoxyd NO, das aber mit Sauerstoff Stickstoffdioxyd (braune Dämpfe) bildet, welches, wie wir später sehen werden, mit Wasser und Sauerstoff Salpetersäure gibt. Bei der Einwirkung der stillen Entladung bilden sich in der Luft gleichzeitig Stickstoffoxyde und Ozon, ist aber die Entladung sehr schwach, so entsteht nur Ozon. Auf diese Weise bewies Berthelot, dass der Bildung von Stickstoffoxyden eine Ozonisation des Sauerstoffs nicht vorausgeht.

11) Die Salpetersäure in fliessendem Wasser (Kap. 1 Anm. 2), in Brunnen, im Boden u. s. w. verdankt ihre Entstehung (ebenso wie die Kohlensäure) der Oxydation organischer Verbindungen.

12) Diese Reaktionsfähigkeit des unter gewöhnlichen Bedingungen so indifferenten Stickstoffs lässt voraussetzen, dass der Einfluss elektrischer Entladung den gasförmigen Stickstoff verändert, wenn auch nicht in der Weise wie den Sauerstoff (denn elektrisirter Sauerstoff oder Ozon wirkt, nach Berthelot, auf Stickstoff nicht ein), so doch vielleicht zeitweise, im Moment der Einwirkung der Entladung, analog der Einwirkung von Hitze, durch welche manche Substanzen dauernd verändert werden (d. h. nachdem sie sich verändert, in dem neuen Zustande auch verharren, wie z. B. gelber Phosphor, der in rothen übergegangen),



gebender, der Stickstoff mit dem Wasserstoff selbst und mit vielen Kohlenwasserstoffen verschiedene Reaktionen eingehen kann, welche weder von selbst noch beim Glühen erfolgen. Leitet man z. B. eine Reihe elektrischer Funken durch ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff, so bewirkt man ihre Vereinigung zu **Ammoniak**[13]), in dessen Zusammensetzung ein Volum Stickstoff und drei Volume Wasserstoff eingehen. Es vereinigen sich aber bei dieser Reaikton nur $\frac{6}{100}$ des Gemisches, weil das entstehende Ammoniak durch elektrische Funken wieder zersetzt wird, freilich nicht vollständig, sondern nur zu $\frac{94}{100}$. Folglich ist die durch elektrische Funken bewirkte Reaktion: $NH^3 = N + 3H$ umkehrbar, d. h. sie ist eine Dissoziation, bei der ein Gleichgewichtszustand eintritt. Letzterer kann durch Zuführen von gasförmigem Chlorwasserstoff HCl gestört werden, weil das Ammoniak sich mit demselben zu festem Salmiak NH^4Cl verbindet und hierdurch dem gasförmigen Gemisch entzogen wird. Beim weiteren Einwirken der Funken entsteht dann aus dem zurückgebliebenen Stickstoff und Wasserstoff wieder Ammoniak, so dass *beim Einwirken einer Reihe von elektrischen Funken auf ein Gasgemisch von* NH^3 *und* HCl *die Umwandlung desselben in festen Salmiak bis zu Ende geht.* Wir haben es hier, wie bei der Entstehung von Salpetersäure, wieder mit der Synthese eine Stickstoffverbindung aus gasförmigem Stickstoff zu thun[14]). Unter dem Einfluss der stillen Entladung absorbiren, nach Berthelot (1876), viele organische stickstofffreie Substanzen (Benzol C^6H^6, Papier, d. h. Cellulose, Gummi $C^6H^{10}O^5$ u. and.) Stickstoff und bilden komplizirte Stickstoffverbindungen, welche, ebenso wie die Eiweissstoffe beim Glühen mit Alkalien, ihren Stickstoff in Form von Ammoniak ausscheiden können[15]).

während andere sich nur zeitweise verändern und leicht wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurückkehren (z. B. Salmiak, der beim Erwärmen in HN^3 und HCl zerfällt, die sich leicht wieder zu Salmiak verbinden). Für eine solche Annahme spricht das Erscheinen von zwei verschiedenen Stickstoffspektren, von denen später die Rede sein wird. Möglich wäre es, dass die Stickstoffmolekeln N^2 in einfachere, aus einem Atom N bestehende Molekeln zerfallen. Bei der Einwirkung der stillen Entladung zerfallen wahrscheinlich auch die Sauerstoffmolekeln O^2 theilweise in einzelne Atome O, die sich mit O^2 vereinigen und Ozon O^3 geben.

13) Diese von Chabrier entdeckte und von P. Thénard erforschte Reaktion fand ihre richtige Erklärung erst, nachdem von Deville der Begriff der Dissociation eingeführt worden war.

14) Aehnlich ist die Einwirkung von Stickstoff auf Acetylen; ein Gemisch dieser beiden Gase bildet unter dem Einfluss von elektrischen Funken Blausäure: $C^2H^2 + N^2 = 2CNH$. Auch hier wird eine Grenze erreicht, denn die Reaktion ist umkehrbar.

15) Zu diesen Versuchen wandte Berthelot mit Erfolg sogar Elektrizität von geringer Spannung an, woraus geschlossen werden kann, dass auch in der Natur, wo die Elektrizität sehr oft in Wirksamkeit tritt, auf diese Weise ein Theil der zusammengesetzten Stickstoffverbindungen aus dem gasförmigen Luftstickstoff entstehen könnte.

Auf diesen und vielleicht noch auf ähnlichen, indirekten Wegen bildet der gasförmige Stickstoff seine primären Verbindungen, in welchen er von den Pflanzen aufgenommen und dann zu komplizirten Eiweissstoffen umgewandelt wird. Aber auch ohne Mitwirkung von Organismen können durch Verbindungen des Stickstoffs z. B. mit Wasserstoff und Sauerstoff die verschiedenartigsten, höchst komplizirten Stickstoffsubstanzen gebildet werden, welche aus gasförmigem Stickstoff direkt nicht entstehen. Wir sehen hier ein Beispiel, in welchem sich der Unterschied offenbart, der zwischen einem einfachen Körper und einem Elemente besteht, und welches uns gleichzeitig die indirekten Wege der Entstehung von Verbindungen in der Natur veranschaulicht. Eine der wesentlichsten Aufgaben der Chemie liegt in der Entdeckung, dem Voraussehen und überhaupt in der Erforschung dieser indirekten Methoden, nach denen solche Verbindungen entstehen. Wenn ein Körper A auf einen andern B gar nicht einwirkt, so darf daraus noch nicht geschlossen werden, dass der zusammengesetzte Körper AB überhaupt nicht entstehen kann. Die Körper A und B enthalten Atome, welche auch in AB vorhanden sind, aber der Zustand oder die Art der Bewegung und Zusammenstellung dieser Atome kann ganz anders sein, als es zur Bildung von AB erforderlich ist; ebenso können aber auch in dem Körper AB, welcher die-

Da in den Organismen die Stickstoffverbindungen eine sehr wichtige Rolle spielen (denn ohne dieselben existirt kein organisches Leben) und da durch Einführung dieser Verbindungen in den Boden die Ernteerträge vergrössert werden können (selbstverständlich unter gleichzeitigem Vorhandensein der andern den Pflanzen unentbehrlichen Nahrungsstoffe), so gehört die Frage der Ueberführung des Luftstickstoffs in im Ackerboden vorkommende Stickstoffverbindungen oder in *assimilirbaren Stickstoff*, welcher von den Pflanzen aufgenommen und von denselben in zusammengesetzte (Eiweiss) Stoffe verwandelt werden kann, zu den Fragen, die ein sehr wichtiges theoretisches und praktisches Interesse besitzen. Die Aufgabe der künstlichen (fabrikmässigen) Ueberführung des Luftstickstoffs in Stickstoffverbindungen kann auch heute noch, trotz der oft wiederholten Versuche, nicht als gelöst betrachtet werden; die Möglichkeit der Lösung scheint aber schon gegeben zu sein. Auch hier wird wol die praktische Lösung nicht ohne Hülfe der Elektrizität gelingen. Wird erst die theoretische Seite der Frage vollkommen ausgearbeitet sein, so werden sich auch zweifellos vortheilhafte praktische Mittel finden, mit deren Hülfe die Fabrikation von Stickstoffverbindungen aus dem Luftstickstoff sich wird ausführen lassen. Den nächsten Vortheil würde hiervon die Landwirthschaft ziehen, für die die stickstoffhaltigen Düngemittel die wichtigsten, aber auch die kostspieligsten sind. 1000 Pud Mist enthalten gewöhnlich nicht mehr als 4 Pud Stickstoff in Form von Stickstoffverbindungen, während dieselbe Stickstoffmenge schon in 20 Pud schwefelsaurem Ammonium geliefert werden kann. In Bezug auf die Einführung von Stickstoff in den Boden kann folglich die Wirkung einer grossen Masse von Mist durch geringe Mengen von künstlichem Stickstoffdünger erreicht werden. Millionen von Puden Guano werden aus dem tropischen Amerika nach Europa hauptsächlich aus dem Grunde gebracht, weil der Guano (Exkremente von Seevögeln u. and.) die für die Landwirthschaft nöthigen Stickstoffverbindungen enthält.

selben Elemente wie *A* und *B* enthält, diese letzteren sich in einem ganz anderen chemischen Zustande befinden. Diesen verschiedenen Zustand zeigen z. B. die Sauerstoffatome im Ozon und im Wasser. Freier Stickstoff ist inaktiv, in seinen Verbindungen dagegen zeichnet er sich durch grosse Reaktionsfähigkeit aus. Vor der Betrachtung dieser Verbindungen soll aber die den freien Stickstoff enthaltende Luft beschrieben werden.

Die **atmosphärische Luft** besteht, wie bereits früher aus einander gesetzt wurde [16]), aus einem Gemisch von mehreren Gasen und Dämpfen; einige derselben kommen fast immer in einer und derselben Proportion vor, während andere sehr bedeutende Schwankungen zeigen. Die Hauptbestandtheile der Luft sind, ihrer Menge nach geordnet, die folgenden: Stickstoff, Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlensäuregas, Salpetersäure, Ammoniakdämpfe, Ozon, Wasserstoffhyperoxyd und komplizirte Stickstoffverbindungen. Ausserdem enthält die Luft gewöhnlich noch Wasser in Form von Bläschen, Tropfen und Schnee und feste Körpertheilchen, die vielleicht kosmischen Ursprungs sind, wenigstens in einigen Fällen, in den meisten jedoch ihren Ursprung der mechanischen Uebertragung von einer Stelle zur andern durch den Wind verdanken.

Ihrer grossen Oberfläche und ihres geringen Gewichtes wegen, schweben diese festen und flüssigen Theilchen in der Luft ebenso, wie eine Trübung im Wasser; nicht selten schlagen sie sich auf der Erdoberfläche nieder, doch nie wird die Luft vollkommen frei

16) Unter atmosphärischer Luft versteht man in der Chemie und Physik gewöhnlich Luft, die nur aus Sauerstoff und Stickstoff besteht, weil diese beiden Bestandtheile allein in konstanter Menge die Luft bilden, während die Menge der übrigen Bestandtheile, die freilich eine sehr wichtige Bedeutung für das auf der Erdoberfläche herrschende Leben besitzen, eine beständig wechselnde ist. Die in der Luft schwebenden festen Beimengungen werden, bei physikalischen und chemischen Untersuchungen, durch einfaches Durchleiten der Luft durch eine Schicht von Watte entfernt. Beimengungen von organischen Stoffen entfernt man, indem man die Luft durch eine Lösung von übermangansaurem Kalium leitet, und die Kohlensäure mittelst Alkalien, am besten durch Natronkalk, dessen poröse Stücke, in trocknem Zustande, die Kohlensäure sehr schnell und vollständig absorbiren. Den in der Luft enthaltenen Wasserdampf hält man durch Chlorcalcium, starke Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid zurück. Die auf diese Weise von Beimengungen gereinigte Luft wird als aus reinem Sauerstoff und Stickstoff bestehend betrachtet, obgleich sie noch etwas Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe enthält, welche durch Ueberleiten über glühendes Kupferoxyd entfernt werden können. Das Kupferoxyd oxydirt hierbei den Wasserstoff und die Kohlenwasserstoffe, verbrennt sie unter Bildung von Kohlensäure und Wasser, welche letztere, wie soeben angegeben, zurückgehalten werden. Vollständig gereinigte Luft zeigt in vielen Beziehungen andere Eigenschaften, als gewöhnliche atmosphärische: Pflanzen, z. B. gehen in derselben zu Grunde. Als Einheit bei Dichtebestimmungen von Gasen wird immer Luft angenommen, die nur aus Sauerstoff und Stickstoff besteht. Ein Liter oder 1 Kubikdecimeter solcher Luft wiegt bei 0° und 760 mm Druck unter dem 45 Breitengrade **1,293** Gramm, in St. Petersburg 1,294 Gramm.



davon, weil sie sich niemals in vollkommener Ruhe befindet. Endlich kommen in der Luft nicht selten zufällige Beimengungen verschiedener Substanzen vor, die zuweilen sehr schädlich werden können (z. B. miasmatische, Keime niederer Organismen), weil sie die Verbreitung ansteckender Krankheiten bedingen.

Das Verhältniss zwischen der Sauerstoff- und Stickstoff-Menge ist überall ein und dasselbe, einerlei ob die Luft aus den verschiedensten Gegenden, unter verschiedenen Breitegraden, von verschiedenen Höhen, über dem Meere oder dem trocknen Lande genommen wird. Es ist dies übrigens auch selbstverständlich, da die Luft beständig diffundirt (die sie bildenden Gastheilchen vermischen sich infolge der ihnen eigenen inneren Bewegung unter einander), sich bewegt und als Wind in Bewegung erhalten wird, wodurch eintretende Verschiedenheiten in der Zusammensetzung immer wieder ausgeglichen werden. An Orten dagegen, wo die Luft sich in mehr oder weniger abgeschlossenen oder nicht zu lüftenden Räumen befindet, kann ihre Zusammensetzung sehr bedeutenden Veränderungen unterliegen. In Wohnräumen, Kellern und Brunnen, wo sich immer Sauerstoff absorbirende Substanzen vorfinden, zeigt die Luft einen geringeren Sauerstoffgehalt; über stehendem Wasser dagegen, in welchem durch darin wachsende niedere Pflanzen Sauerstoff ausgeschieden wird, einen Ueberschuss des letzteren [17]). Die konstante Zusammensetzung der Luft auf der ganzen Erdoberfläche ist durch zahlreiche mit grosser Sorgfalt ausgeführte Untersuchungen bewiesen worden [18]).

---

17) Dass unter gewissen Bedingungen die Zusammensetzung der Luft sich ändern kann, ist z. B. daraus zu ersehen, dass die in Gletscherhöhlungen eingeschlossene Luft nur 10 Volumprocente Sauerstoff enthält. Dieses erklärt sich durch die bei der niedrigen Temperatur im Vergleiche zum Stickstoff viel grössere Löslichkeit des Sauerstoffs im Schneewasser und Schnee. Ebenso verändert sich die Zusammensetzung der Luft beim Schütteln mit Wasser, welches mehr Sauerstoff als Stickstoff löst. Wir sahen bereits (Kap. 1) dass, wenn aus bei 0° mit Luft gesättigtem Wasser diese durch Kochen ausgetrieben wird, man ein Gemisch von 35 Volumen Sauerstoff und 65 Volumen Stickstoff erhält und betrachteten den Grund dieser Erscheinung. Merkwürdiger Weise nimmt die Löslichkeit des Sauerstoffs und Stickstoffs mit der Temperaturzunahme so gleichmässig ab, dass das Verhältniss der beiden gelösten Gase zu einander bei den verschiedensten Temperaturen fast dasselbe bleibt. Nach einigen Beobachtern soll die Luft über dem Meere (namentlich über dem Eismeere) weniger Sauerstoff enthalten, als über dem trockenen Lande, was gleichfalls in der grösseren Löslichkeit des Sauerstoffs seine Erklärung findet. Der Unterschied übersteigt jedoch nicht 0,3 pCt und ist zuweilen auch gar nicht vorhanden.

18) Die in Paris von Dumas und Boussingault bei verschiedener Witterung zwischen dem 27. April und 22. September 1841 mehrfach ausgeführten Gewichtsanalysen der Luft ergaben, dass der Sauerstoffgehalt (dem Gewichte nach) nur zwischen 22,89 und 23,08 pCt schwankt und im Mittel 23,07 pCt beträgt. In diesen Grenzen liegende Schwankungen fanden auch Brunner, der in Bern, und Bravais, der auf dem Faulhorn in den Berner Alpen auf einer Höhe von 2 Kilometern über

Die **Analyse der Luft** wird in der Weise ausgeführt, dass man ihren Sauerstoff in eine nicht gasförmige Verbindung überführt, die aus der Luft entfernt werden kann. Misst man hierbei das Volum der ursprünglichen Luftmenge und dann das Volum des zurückbleibenden Stickstoffs, so ergibt sich aus der Differenz die gesuchte Sauerstoffmenge, die auch aus dem Gewichte der entstandenen Sauerstoffverbindung bestimmt werden kann. Bei Volummessungen müssen immer Druck, Temperatur und Feuchtigkeit in Betracht gezogen werden (Kap. I. und II). Zur Ueberführung des Sauerstoffs in nicht gasförmige Verbindungen müssen Mittel angewandt werden, welche die Eigenschaft besitzen, der Luft allen

---

dem Meeresniveau zu gleicher Zeit, wie Dumas und Boussingault in Paris, Luftanalysen ausführten. Zu denselben Resultaten gelangten auch Marignac in Genf, Lewy in Kopenhagen und Stas in Brüssel. Ueberhaupt führen alle Untersuchungen der Luft, einerlei ob dieselbe in den verschiedenen Erdtheilen, oder über dem Ocean oder auf verschiedenen Höhen genommen, zu dem Resultate, dass der Sauerstoffgehalt der Luft überall derselbe ist oder höchstens nur solchen Schwankungen unterliegt, die in sehr engen Grenzen eingeschlossen sind.

Da Grund zur Annahme vorhanden war, dass in grossen Höhen, welche die uns zugänglichen noch überragen, die Zusammensetzung der Luft eine andere sein müsse, und zwar eine an dem leichteren Stickstoffe reichere, so schienen einige in München und Amerika ausgeführte Beobachtungen diese Annahme zu rechtfertigen. Diese Beobachtungen wiesen nämlich darauf hin, dass bei aufsteigenden Luftströmen (d. h. in den Gebieten der barometrischen Minima oder in den Centren der meteorologischen Cyklone) die Luft mehr Sauerstoff enthalte, als bei absteigenden Strömungen (in dem Gebiete der Anticyklone oder der barometrischen Maxima). Die Unrichtigkeit dieser Annahme ist aber durch viele sorgfältigere Beobachtungen bewiesen worden. Es finden in der That einige Schwankungen in der Zusammensetzung der Luft statt, aber dieselben werden, wie durch mehrfache nach verbesserten Methoden ausgeführte Analysen festgestellt worden ist, erstens durch zufällige örtliche Einflüsse bedingt (Bewegung des Windes über Gebirge, über grosse Wasserflächen, durch Wälder u. s. w.) und zweitens sind diese Schwankungen so gering, dass sie kaum die möglichen Analysenfehler übersteigen.

Die Annahme, nach welcher in grossen Höhen die Atmosphäre weniger Sauerstoff enthalten soll, als auf der Erdoberfläche, beruht zunächst auf dem Gesetze des Partialdruckes (S. 93). Genaueres hierüber findet man in meinem Werke: „Ueber barometrische Nivellirung“ (1876) (in russischer Sprache).

Aus dem Gesetze des Partialdruckes und den hypsometrischen Formeln, durch welche die Gesetze der Druckänderungen in verschiedenen Höhen ausgedrückt werden, lässt sich schliessen, dass in den oberen Schichten der Atmosphäre das Verhältniss der Stickstoffmenge zu der des Sauerstoffs zunimmt, doch kann diese Zunahme nur Zehntel von Procenten betragen, selbst in den Höhen von 7 bis 9 Kilometer, die bis jetzt durch Besteigen von Bergen und mit Aërostaten erreicht werden konnten. Bestätigt wird diese Schlussfolgerung durch Analysen von Luft, die Welch in England während seiner Luftfahrten in grosser Höhe machte. Die Frage von der Vertheilung der Gase in den oberen Atmosphären-Schichten ist von besonderer Wichtigkeit, wenn man sich eine Vorstellung von dem Zustande machen will, in welchem sich die gas- und dampfförmigen Massen befinden mögen, die im Weltenraume schweben und eine der Anfangsformen der Himmelskörper bilden (nach der Laplace-Kant'schen Hypothese). In meinem Werke: „Die Erdöl-Industrie“ (1879), wo ich über die Entstehung des Erdöls spreche, ist diese Frage berührt.

Sauerstoff zu entziehen, ohne dabei andere gasförmige Produkte auszuscheiden. Eine alkalische Lösung von Pyrogallol $C^6H^6O^3$ z. B.[19]) absorbirt schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht Sauerstoff (und schwärzt sich hierbei), taugt aber nicht für genaue Analysen, weil sie ihrer alkalischen Eigenschaften wegen die Zusammensetzung der Luft noch in andrer Weise verändert[20]) (durch Absorption von CO^2). Bei annähernden Sauerstoff-Bestimmungen jedoch erhält man mit Hülfe dieser Lösung vollkommen befriedigende Zahlen.

Viel genauere Resultate ergeben die Bestimmungen im Eudiometer (Kap. III.), natürlich unter der Voraussetzung, dass bei den Messungen alle erforderlichen Korrekturen bezüglich Druck, Temperatur und Feuchtigkeit angebracht werden. Man misst im Eudiometer ein bestimmtes Volum Luft ab, führt dann ein ungefähr gleiches Volum trocknen Wasserstoffs ein, misst wieder und bewirkt die Explosion des Gasgemisches auf dieselbe Weise, wie bei den Bestimmungen der Zusammensetzung des Wassers. Darauf misst man das Volum des zurückgebliebenen Gases, welches natürlich geringer sein wird, als das bei der zweiten Messung bestimmte Volum. Diese Volumabnahme wird der Menge des (aus 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff) entstandenen Wassers entsprechen und $^1/_3$ derselben folglich die Sauerstoffmenge angeben, die in dem zur Analyse genommenen Luftvolum enthalten war[21]).

Die genaueste, mit den wenigsten Fehlern behaftete Methode der Luftanalyse besteht in der möglichst direkten Wägung des Sauerstoffs, Stickstoffs, Wassers und der Kohlensäure, welche die Luft bilden. Zu diesem Zwecke wird die zu analysirende Luft

19) Aus einem bestimmten Luftvolum kann man allen Sauerstoff durch feuchten Phosphor entfernen; man erkennt die vollständige Absorption an dem Aufhören des Leuchtens des Phosphors im Dunkeln. Die Menge des auf diese Weise absorbirten Sauerstoffs erfährt man durch Messen des zurückgebliebenen Stickstoffs. Die hierbei erhaltenen Resultate können aber nicht genau sein, da ein Theil der Luft vom Wasser gelöst wird und der Stickstoff sich theilweise mit Sauerstoff verbindet; ausserdem werden beim Einführen und Entfernen des Phosphors immer Luftbläschen mit eingeführt und endlich werden die vielen erforderlichen Korrekturen (bezüglich Feuchtigkeit, Temperatur, Druck) leicht zu Fehlerquellen.

20) Namentlich bei schnell und annäherungsweise auszuführenden Analysen (bei technischen und hygienischen Untersuchungen) ist ein solches Gemisch sehr bequem zur Bestimmung des Sauerstoff-Gehalts in Gasgemischen, aus denen vorher die durch Alkalien absorbirbaren Bestandtheile entfernt wurden. Nach einigen Angaben soll aber bei der Absorption von Sauerstoff aus dieser Lösung etwas Kohlenoxyd entstehen.

21) Genaueres über die eudiometrische Analyse, ebenso wie über andere analytische Methoden, ist in den Lehrbüchern der analytischen Chemie nachzulesen, worauf schon im Kap. 3 Anm. 32 hingewiesen wurde. Die Handgriffe der Analyse werden im vorliegenden Werke nur in so weit beschrieben, als zum Hinweis auf die verschiedenen Arten der chemischen Untersuchungsmethoden erforderlich ist.

zuerst durch Apparate geleitet, welche Feuchtigkeit und Kohlensäure zurückhalten und dann durch eine mit Kupferdrehspänen gefüllte und gewogene Röhre (Fig. 63). Beim Glühen entzieht das Kupfer, wenn die Schicht desselben in der Röhre nur lang genug ist, der Luft allen Sauerstoff und aus der Röhre tritt reiner Stickstoff, den man in einem vorher gewogenen luftleeren Ballon auffängt. Die Gewichtszunahme dieses Ballons ergibt dann direkt

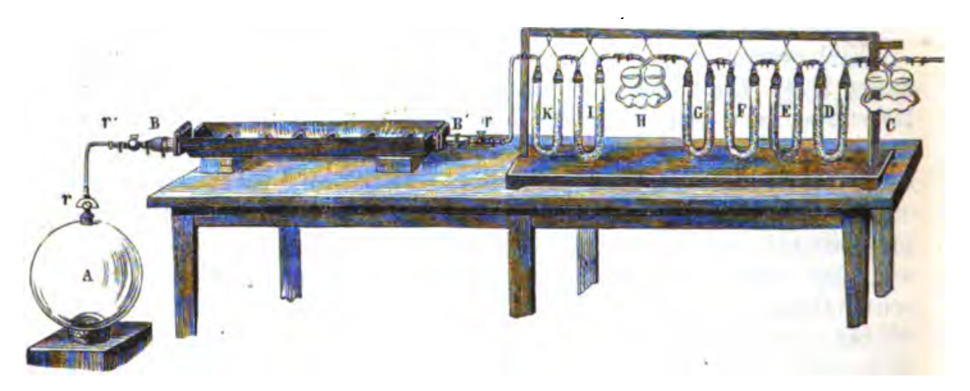


Fig. 63. Apparat von Dumas und Boussingault zur Gewichtsanalyse der Luft. Der 10—15 Liter fassende Ballon *A* wird nach dem Auspumpen der Luft leer gewogen. Das Rohr *BB'*, welches mit demselben verbunden ist, wird mit Kupfer gefüllt, ebenfalls luftleer gewogen und dann mittelst Holzkohlen erhitzt; sobald das Kupfer ins Glühen kommt, wird der erste Hahn *r* (bei *B'*) allmählich geöffnet. Die eindringende Luft geht durch die Reinigungsapparate: *C* enthält Kalilauge, *D*, *E*, *F*, *G* — Stücke von Aetzkali, *H* — Schwefelsäure, *J* und *K* mit Schwefelsäure getränkte Bimsteinstücke (die Schwefelsäure wird zur Austreibung von gelöster Luft ausgekocht); das Aetzkali absorbirt das in der Luft enthaltene Kohlensäuregas, die Schwefelsäure — den Wasserdampf. Die eintretende Luft gibt in *BB'* ihren Sauerstoff an das Kupfer ab; wenn jetzt der Hahn *r* des Ballons *A* geöffnet wird, so dringt der zurückgebliebene Stickstoff in diesen letzteren ein. Nachdem das Einströmen vonLuft in den Apparat aufgehört, schliesst man die Hähne *r* und *r'* und wägt den Ballon *A* und das Rohr *BB'*; schliesslich wird aus *BB'* der Stickstoff ausgepumpt und dasselbe wieder gewogen. Die Gewichtszunahme von *BB'* (Differenz der 1-ten und 2-ten Wägung) gibt die Sauerstoffmenge der Luft an; die Differenz der 2-ten und 3-ten Wägung von *BB'* und der beiden Wägungen von *A* — die Menge des Stickstoffs. 1/18.

den Stickstoffgehalt der Luft, während die Sauerstoffmenge aus der Gewichtszunahme der mit Kupfer gefüllten Röhre in Erfahrung gebracht wird.

Von Feuchtigkeit und Kohlensäure [22]) befreite Luft besteht, dem Gewichte nach, aus 23,15 Thl. Sauerstoff und 76,85 Thl. Stickstoff [23]), woraus sich, unter Annahme der Dichte des Sauer-

22) Von Kohlensäure befreite Luft erweist sich, nach Ausführung der Explosion, immer noch mit einem geringen Gehalt an Kohlensäure, wie bereits Saussure bemerkte, ebenso wie Luft, aus der das Wasser entfernt wurde, nach dem Ueberleiten über glühendes Kupferoxyd gleichfalls noch geringen Gehalt an Wasser zeigt, was zuerst Boussingault beobachtete. Dieses Verhalten erklärt sich durch die beständig in der Luft enthaltene geringe Menge von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, die dem Sumpfgas CH^4 analog sind; übrigens übersteigt die Menge derselben nicht einige Hundertstel eines Procents.

23) Bei Angaben der mittleren normalen Zusammensetzung der Luft begnügt man sich mit Zehntel Procenten, weil die Fehler bei den Luftanalysen Hundertstel Procente erreichen.



stoffs = 16 und des Stickstoffs = 14, die Volumzusammensetzung der Luft zu 20,84 Vol. Sauerstoff und 79,16 Vol. Stickstoff berechnet [24]).

Dass Veränderuugen in der Zusammensetzung der Luft schon beim Einwirken eines Lösungsmittels eintreten, weist deutlich darauf hin, dass die Bestandtheile der Luft ein einfaches Gemenge bilden. Die Luft ist eben keine bestimmte chemische Verbindung, obgleich sie unter gewöhnlichen Bedingungen homogen erscheint. Bestätigt wird dieser Schluss durch die Veränderlichkeit der Luftzusammensetzung unter verschiedenen besonderen Umständen. Die Ursache der sonst konstanten Zusammensetzung der Luft ist daher nicht in der Natur der dieselbe bildenden Gase, sondern nur in kosmischen Erscheinungen zu suchen. Es muss angenommen werden, dass auf der ganzen Erdoberfläche die Sauerstoff ausscheidenden Prozesse, namentlich durch die Pflanzen, den Prozessen das Gleichgewicht halten, bei welchen Sauerstoff absorbirt wird [25]).

In der Luft befindet sich immer eine grössere oder geringere Menge von Feuchtigkeit [26]) und auch von **Kohlensäuregas**, welches beim Athmen der Thiere und beim Verbrennen von Kohle und Kohlenstoffverbindungen entsteht. Dieses Gas besitzt die Eigenschaften der Säureanhydride. Zur Bestimmung des Kohlensäure-Gehalts der Luft benutzt man Substanzen, die dieses Gas absorbiren, namentlich Alkalien, sowol im festen Zustande, als auch in Lösung. Zu diesem Zwecke bringt man eine Lösung von Aetzkali, KHO, in besondere Glasapparate, welche ein geringes Gewicht (Fig. 64 u. 65) haben und leitet durch dieselben Luft.

---

24) Das Gewicht eines Liters Wasserstoff bei 0° und 760 mm beträgt 0,08958 Gramm; 20,8 Liter Sauerstoff wiegen daher 29,87 Gramm und 79.2 Liter Stickstoff 99,28 gr., wonach sich das Gewicht eines Liters Luft zu 1,2914 anstatt 1,293 berechnet. Dieser Unterschied entspricht den möglichen Versuchsfehlern sowol der Luftanalyse, als auch der andern in die Berechnung eingehenden Daten.

25) Im 3. Kap. Anm. 4 wurde eine annähernde Berechnung zur Bestimmung der Gesammtmenge des Sauerstoffs in der Luft angestellt. Dem Anscheine nach beruht eine solche Berechnung auf keiner sicheren Grundlage, weil man annehmen kann, dass die Zusammensetzung der Luft sich ändern wird, wenn eine Aenderung in dem Verhältniss zwischen der Pflanzendecke der Erde und den Sauerstoff verbrauchenden Prozessen eintritt. Dieser Annahme lässt sich aber die Betrachtung entgegenstellen, dass die Erdatmosphäre nicht begrenzt ist (wofür bestimmte Beobachtungen sprechen, s. Kap. 4 Anm. 33), und dass, folglich ein Austausch zwischen den Bestandtheilen unserer Atmosphäre und dem Weltenraume stattfinden muss. Sollte daher das heute bestehende Gleichgewicht gestört werden, so würde es sich wieder durch die ungeheure Masse der den Weltenraum erfüllenden verdünnten Luft ausgleichen. Sollte z. B. die locale Sauerstoffmenge abnehmen, so würde sie durch den im Weltenraum verstreuten Sauerstoff ersetzt werden.

26) Nähere Betrachtungen über den Feuchtigkeitsgehalt der Luft gehören in das Gebiet der Physik und Meteorologie. Im 1. Kap. Anm. 1 ist übrigens auf die Methoden hingewiesen worden, nach denen die Feuchtigkeit aus Gasen absorbirt wird.



Hierbei wird der Luft durch das Aetzkali die Kohlensäure entzogen und im Apparate zurückgehalten, dessen Gewichtszunahme dann direkt den Kohlensäuregehalt in dem durchgeleiteten Luftvolume angibt. Besser noch wird die Kohlensäure durch Natronkalk, eine poröse alkalische Masse, absorbirt [27]) (Fig. 66.) Bei lang-

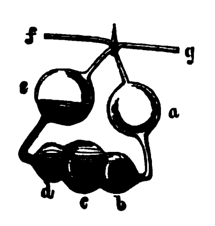


Fig. 64. Apparat zur Absorption und zum Auswaschen von Gasen (Liebig'scher Kaliapparat). Das Gas dringt in *f* ein, drückt auf die Flüssigkeit, gelangt allmählich nach *b*, *c*, *d* und *e* und verlässt den Apparat in *g*.

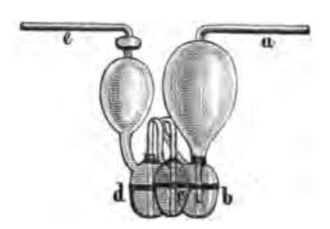


Fig. 65. Kaliapparat von Geissler. Das Gas dringt in *a* ein, geht in *b*, *c* und *d* durch die Kalilauge, welche Kohlensäure absorbirt, und tritt in *e* aus. Die Kugeln *b*, *c* und *d* sind in Form eines Dreiecks geordnet, so dass der Apparat stehen kann.

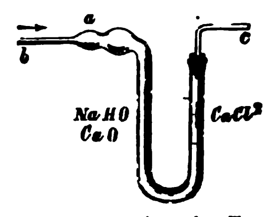


Fig. 66. Absorptionsrohr für Kohlensäure. In *a* befindet sich ein Wattepropf, der das Herausfallen des Pulvers verhindert. Der eine Schenkel ist mit Natronkalk beschickt, der andere enthält Chlorcalcium, welches Wasserdampf zurückhält.

samem Luftstrome genügt schon eine 20 Centimeter lange Schicht Natronkalk, um aus der Luft alle Kohlensäure zurückzuhalten. Damit von den Absorptionsapparaten für Kohlensäure kein Wasser zurückgehalten werde, lässt man die Luft zuerst durch eine Reihe von Röhren mit Chlorcalcium streichen, welches bekanntlich Wasser, nicht aber Kohlensäure zurückhält [28]). Das Durchleiten einer abgemessenen Luftmenge durch die Absorptionsapparate bewirkt man

---

27) Zur Darstellung des Natronkalkes zerstösst man ungelöschten Kalk zu einem feinen Pulver, das man in einer eisernen Schale mit einer schwach erwärmten starken Lösung von Aetznatron unter beständigem Rühren zusammenbringt. Der Kalk löscht sich hierbei und die Masse erwärmt sich, geräth ins Sieden, schäumt und erstarrt zuletzt von selbst zu einer porösen Substanz, welche zur Absorption von Kohlensäure sehr geeignet ist. Unvergleichlich langsamer wirkt ein massives Stück Aetznatron oder Aetzkali, das dem Gase eine relativ viel kleinere Oberfläche darbietet. Nach den Absorptionsapparaten für Kohlensäure muss man noch einen Apparat zur Absorption von Wasser anwenden, weil die Alkalien bei Aufnahme von Kohlensäure Wasser ausscheiden.

28) Selbstverständlich darf das zur Absorption von Wasser dienende Chlorcalcium nicht Kalk oder andere Alkalien enthalten, die Kohlensäure absorbiren würden. Um Chlorcalcium darzustellen bereitet man aus Kalk und Salzsäure eine vollkommen neutrale Lösung, die man zuerst auf einem Wasserbade bis zur Siropkonsistenz und dann vorsichtig auf einem Sandbade so lange eindampft, bis die Lösung zu schäumen anfängt. Man erhält dann eine erstarrte poröse Masse von Chlorcalcium. Um sicher zu sein, dass dieselbe keinen Kalk enthält, leitet man längere Zeit einen langsamen Kohlensäurestrom darüber und sättigt auf diese Weise den Kalk, der sich durch Einwirkung von Wasser auf einen Theil des Chlorcalciums gebildet haben kann, entsprechend der Gleichung: $CaCl^2 + 2H^2O = CaOH^2O + + 2HCl$.

mittelst eines Aspirators und vereinigt auf diese Weise meistens die Bestimmung der Kohlensäure mit der des Wassers, wie dieses auch aus der Figur 63 zu ersehen ist.

Der Kohlensäuregehalt der Luft [29]) ist in einem unvergleichlich grösseren Grade konstant als der Gehalt an Feuchtigkeit. Im Mittel beträgt die Kohlensäuremenge in 100 Volumen trockner Luft nahe an $\frac{3}{100}$ pCt., d. h. in 10000 Volumen Luft sind gegen 3 Volumen Kohlensäure enthalten (meistens 2,95 Vol. CO^2). Da das spezifische Gewicht der Kohlensäure im Verhältniss zu Luft = 1,52 ist, so sind in 100 Gewichtstheilen trockner Luft 0,045 Gewichtstheile Kohlensäuregas enthalten. Diese Menge wechselt mit den Jahreszeiten (im Winter ist sie grösser), mit der Erhebung über das Meeresniveau (auf Höhen ist sie geringer), mit der Lage in der Nähe von Feldern und Wäldern (wo sie abnimmt) oder von Städten (wo sie relativ bedeutend anwächst) u. s. w.; alle diese Veränderungen sind aber gering und schwanken meistens zwischen $2^1/_2$ und 4 Volumen Kohlensäure auf 10000 Vol. Luft [30]). Da in der Natur viele örtliche Ursachen vorhanden sind, die entweder den Kohlensäuregehalt der Luft vergrössern (Athmen, Verbrennung, Verwesung, Ausbrüche von Vulkanen) oder verringern (Absorption durch Pflanzen und Wasser), so ist die Ursache des konstanten Gehaltes an diesem Gase erstens darin zu suchen, dass die Luft durch den Wind fortwährend in Bewegung erhalten wird, und zweitens

29) Um Kohlensäure allein in der Luft zu bestimmen, benutzt man besondere Methoden. Man absorbirt z. B. die Kohlensäure durch ein, kohlensaure Salze nicht enthaltendes Alkali (z. B. durch Barytlösung oder mit Baryt gemischte Natronlauge), treibt dann durch einen Ueberschuss von Säure die absorbirte Kohlensäure wieder aus und bestimmt ihr Volum. Im letzten Jahrzehnt sind über den Kohlensäuregehalt der Luft, namentlich von Reiset, Schlösing, Müntz und Aubin, viele umfangreiche und genaue Untersuchungen ausgeführt worden, aus denen hervorgeht, dass die Menge der Kohlensäure in der Luft nicht so bedeutenden Schwankungen ausgesetzt ist, wie früher auf Grund unvollständiger und nicht ganz genauer Bestimmungen angenommen wurde.

30) Anders verhällt sich die Sache in geschlossenen Räumen, wo nur ein schwacher Luftaustausch vor sich gehen kann, z B in Häusern, Brunnen, Höhlen, Bergwerken. Hier können sich grosse Massen von Kohlensäure ansammeln; auch in Städten, in welchen die Bedingungen zur Entwickelung von Kohlensäure zahlreich vorhanden sind (Athmungs-, Fäulniss- und Verbrennungsprozesse), kann der Kohlensäuregehalt der Luft grösser sein, als gewöhnlich; doch selbst bei stillem Wetter ist dieser Unterschied nicht grösser als ein Zehntausendstel (d. h. die Kohlensäuremenge steigt selten von 2,9 Volum auf 4 Vol. in 10,000 Vol. Luft). Es bestätigen dies Hunderte von sehr sorgfältigen, vergleichenden Bestimmungen, die gleichzeitig in Paris selbst und dessen Umgebungen ausgeführt worden sind und ausserdem die regelmässigen täglichen Bestimmungen, die auf einigen meteorologischen Stationen (z. B. in Mont-Souris bei Paris) gemacht werden. Sehr gering ist auch der Unterschied auf hohen Bergen und in tiefen Thälern, wie durch Beobachtungen in den Pyrenäen festgestellt worden ist (übrigens ist auf Höhen die Kohlensäuremenge dennoch geringer, wie auch a priori erwartet werden muss).



in dem Umstande, dass das Kohlensäure in Lösung haltende Wasser der Ozeane [31]), ein ungeheueres Reservoir bildet, durch welches der Kohlensäuregehalt in der Athmosphäre geregelt wird. Sobald nämlich der Partialdruck der Kohlensäure in der Luft geringer wird, so scheidet das Wasser einen Theil der gelösten Kohlensäure aus, während bei eintretender Steigerung dieses Druckes eine entsprechende Menge von Kohlensäure wieder absorbirt wird. Folglich existirt in der Natur, auch in dieser Beziehung, wie in vielen andern, ein sich von selbst herstellendes Gleichgewicht [32]).

Vom Stickstoff, Sauerstoff, Wasser und der Kohlensäure abgesehen, enthält die Luft alle andern Bestandtheile in verschwindend geringer Menge; daher hängt das **Gewicht eines Kubikmaasses Luft** auschlieslich von den genannten vier Bestandtheilen ab. Es wurde schon erwähnt, dass bei 0° und 760 mm. Druck ein Liter Luft 1,293 Grm. wiegt [33]), jedoch unter der Annahme, dass die Luft trocken ist und keine Kohlensäure enthält. Nimmt man an, dass der Kohlensäuregehalt = 0,03 in 100 Volumen ist, so wiegt ein Liter Luft schon 1,000156 mal mehr (folglich nicht 1,29300 g.

---

31) Im Wasser der Meere, ebenso wie im Süsswasser ist das Kohlensäuregas in zwei verschiedenen Formen vorhanden: entweder direkt gelöst im Wasser oder in Verbindung mit Kalk als saures kohlensaures Calcium (von welchem in hartem Wasser öfters ziemlich viel enthalten ist). Die Spannung der in Lösung befindlichen Kohlensäure hängt von der Temperatur, die Menge derselben von dem Partialdrucke ab. Für die in Form von sauren Salzen in Lösung vorhandene Kohlensäuremenge gelten dieselben Bedingungen, nur sind die Zahlen-Verhältnisse andere.

32) Die Erforschung der Naturerscheinungen führt mit Nothwendigkeit zur Vorstellung, dsss in dem überall herrschenden beweglichen Gleichgewicht die Hauptursache der harmonischen Ordnung zu suchen sei, welche den Beobachter überrascht. Das regulirende Moment bleibt öfters verborgen, und was speziell die Kohlensäure anbetrifft, so überrascht uns der Umstand, dass man anfangs keine harmonische, strenge Regelmässigkeit erwartete, wie zufällige (nicht genügend genaue und unzusammenhängende) Beobachtungen scheinbar bestätigten, dass aber später, nachdem man sich von der Existenz solcher Regelmässigkeit überzeugt hatte, man sehr bald auch die Ursachen derselben entdeckte. Diesen Charakter besassen gerade die Untersuchungen von Schlösing, denen die Deville'sche Idee von der Dissoziation der sauren kohlensauren Salze des Meerwassers zu Grunde lag. Auch in vielen anderen Fragen lässt sich eine richtige Auffassung erst bei genauerer Erforschung erwarten.

33) Der Unterschied im Gewichte eines Liters trockner Luft (ohne CO^2) bei 0° und 760 mm. unter verschiedenen Breitengraden und in verschiedenen Höhen wird durch die Veränderung der Schwere bedingt, mit welcher sich zugleich auch der Druck der Quecksilbersäule von 760 mm. ändert. Genaueres findet man hierüber in meinen Werken: «Ueber die Spannung der Gase» und «Ueber barometrisches Nivelliren» (in russischer Sprache).

Das Gewicht wird in Wirklichkeit nicht in absoluten Gewichtseinheiten (vergl. hierüber die Mechanik und Physik), sondern in relativen (Grammen, Gewichten) bestimmt, deren Masse immer dieselbe bleibt; daher dürfen die Veränderungen, welche die Gewichte selbst mit der Veränderung der Schwere erleiden, nicht in Betracht gezogen werden, denn es handelt sich nur um das proportionale Gewicht der Massen: mit der Ortsveränderung ändert sich die Schwere der Gewichte ebenso, wie die Schwere des gegebenen Luftvolums.

sondern 1,29319 g. bei 0° und 76 0mm.). Das Gewicht von feuchter Luft, in welcher die Tension [34]) des Wasserdampfes (der Partialdruck) $= f$ mm. ist, und folglich das Volum der Dämpfe (deren Dichte im Verhältniss zu Luft $= 0,62$) $= \frac{f}{760}$ (wenn der Druck der feuchten Luft $= 760$ mm.), verhält sich zum Gewicht desselben Volums trockner Luft wie $\frac{760-f}{760} + 0,62\,\frac{f}{760}$ oder wie $\frac{760-0,38f}{760}$ zu 1; folglich wiegt feuchte und kohlensäurehaltige Luft bei 0° und 760 mm. nicht 1,2930g., sondern diese Grammmenge multiplizirt mit 1,000156 und mit $(1 - \frac{0,38\,f}{760}.)$ Bei H Millimeter Druck, der Temperatur t und Dampftension f ist das Gewicht eines Liters Luft (wenn das der trocknen Luft bei 0° und 760 mm. $= 1,293$ g.) gleich $\frac{1.23919}{1+0,00367t} \cdot \frac{H-0,38f}{760.}$. Wenn z. B. $H = 730$ mm., $t = 20°$ und $f = 10$ mm. ist (was einer Feuchtigkeit von etwa 60 pCt. entspricht), so wiegt ein Liter Luft 1,1512 Grm. [35]).

Das Vorhandensein von **Ammoniak** in der Luft beweist die allmählich vor sich gehende Absorption dieses Bestandtheiles durch jede Säure, die man längere Zeit hindurch an der Luft stehen lässt. Saussure beobachtete, dass schwefelsaures Aluminium in der Luft allmählich in schwefelsaures Aluminiumammonium oder in den sogenannten Ammoniakalaun übergeht. Durch quantitative Bestimmungen ist festgestellt worden [36]), dass der Ammoniakgehalt der Luft zu verschiedener Zeit verschieden ist. Man kann annehmen, dass

---

34) Die Spannung des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes wird durch Hygrometer, Psychrometer und auch auf andere Weise bestimmt (vergl. Kap. 1. Anm. 1).

35) Bei Wägungen von kleinen, relativ schweren Gegenständen (von Tiegeln u. dgl. bei Analysen, Bestimmungen von spezifischen Gewichten) in der Zimmerluft kann man die *Korrektur auf den Gewichtsverlust* in der Luft anbringen, indem man das Gewicht eines Liters Luft zu 1,2 Gramm annimmt und folglich auf jeden Kubikcentimeter 0,0012 g. rechnet. Sollen aber genaue Wägungen von Gasen oder überhaupt grossen Gefässen vorgenommen werden, so müssen alle sich auf die Dichte der Luft beziehenden Daten (t, H und f) bestimmt werden; eine empfingliche Waage zeigt schon die hierbei möglichen Gewichtsveränderungen an; da die durch die Grössen H und f bedingten Gewichtsänderungen eines Liters Luft, selbst bei konstanter Temperatur, Centigramme erreichen. Zu Bestimmungen der Luftdichte habe ich bereits 1859 die folgende Methode vorgeschlagen und angewandt: man bestimmt das Volum und Gewicht eines grossen, leichten, zugeschmolzenen Ballons mit möglichster Genauigkeit im luftleeren Raume und kontrolirt von Zeit zu Zeit die erhaltenen Zahlen. Wägt man nun den Ballon in der Luft und subtrahirt das so gefundene Gewicht von dem absoluten Gewicht desselben und dividirt dann durch das Volum, so erfährt man die gesuchte Dichte

36) Schlösing untersuchte das Gleichgewicht zwischen dem Ammoniakgehalt in der Atmosphäre und in Gewässern und bewies durch besondere Versuche, dass auch hier ein Austausch stattfindet. Das Verhältniss zwischen der Ammoniakmenge in einem Kubikmeter Luft und in einem Liter Wasser bei 0° ist $= 0,004$, bei $10° = 0,010$ und bei $25° = 0,040$.

in 100 Kubikmetern Luft nicht weniger als 1 und nicht mehr als 5 Milligramme Ammoniak enthalten sind; merkwürdiger Weise ist der Ammoniakgehalt auf Bergen grösser, als in Thälern. An Orten, wo sich animalische Substanzen ansammeln, namentlich in Ställen und in Aborten, enthält die Luft gewöhnlich eine viel erheblichere Menge von Ammoniak; dieses Gas bedingt auch den besonderen scharfen Geruch solcher Orte. Uebrigens besitzt das Ammoniak, wie wir im folgenden Kapitel sehen werden, die Eigenschaft sich mit Säuren zu verbinden und muss daher in der Luft in Form solcher Verbindungen vorhanden sein, da die Luft Kohlensäure und Salpetersäure enthält.

Die Existenz von Salpetersäure in der Luft wird zweifellos schon dadurch bewiesen, dass sich im Regenwasser nach Gewittern eine ziemlich bedeutende Menge von Salpetersäure nachweisen lässt, wie später gezeigt werden wird.

Sodann enthält die Luft, wie bereits erwähnt wurde (Kap. 4), **Ozon** und Wasserstoffhyperoxyd [37]).

Ausser gas- und dampfförmigen Bestandtheilen [38]) enthält die Luft immer eine grössere oder geringere Menge von Substanzen, welche in dampfförmigem Zustande nicht bekannt sind. Ein Theil dieser Substanzen schwebt in der Luft als **Staub**. Wenn man in vollkommen reiner Luft ein Stück Leinwand aufspannt, die man mit einer Säurelösung feucht erhält, so kann man in der von der Leinwand abtropfenden Flüssigkeit die Gegenwart von Natrium, Calcium, Eisen und Kalium nachweisen [39]). Befeuchtet man die Leinwand

37) Ozon und Wasserstoffhyperoxyd entstehen in der Luft, verschwinden aber auch wieder schnell, da sie sehr unbeständig sind und zur Oxydation vieler sich leicht oxydirender Körper verbraucht werden; höchst verschieden ist daher auch ihre in der Luft vorkommende Menge. Vollkommen reine Luft enthält merkliche Mengen von Ozon, während in der Luft der Städte und namentlich der Wohnungen, wo immer oxydirbare Stoffe vorhanden sind, viel weniger oder sogar gar kein Ozon enthalten ist. Der Ozongehalt steht mit dem Grade der Reinheit der Luft in einem ursächlichen Zusammenhang, denn derselbe wird durch die in der Luft enthaltenen, oxydirbaren Organismenreste bedingt Das Ozon oxydirt diese Reste, indem es selbst hierbei zerfällt, so dass in der Luft nur dann Ozon enthalten sein kann, wenn wenig solcher Reste vorhanden sind. Dieses Verhaltens wegen benutzt man das Ozon zur Reinigung der Luft, indem man dasselbe auf künstlichem Wege entwickelt; z. B. durch elektrische Entladungen. Die Luft in Städten unterscheidet sich von der Luft ihrer Umgebungen durch den Ozongehalt. Uebrigens ist es in Luft, die relativ viel Ozon enthält, ebenso unmöglich zu leben, wie in reinem Sauerstoff.

38) Von den dampfförmigen Substanzen erwähnen wir Jod und Weingeist C^2H^6O, welchen letzteren Müntz regelmässig, wenn auch nur in minimalen Mengen, in der Luft, im Boden und im Wasser auffand.

39) Ein Theil des Luftstaubes ist kosmischen Ursprungs, was daraus hervorgeht, dass derselbe, ebenso wie die Meteorsteine, metallisches Eisen enthält. Nordenskjöld fand letzteres im Staube, der sich über Schnee abgesetzt hatte, Tissandier überall in der Luft, selbstverständlich aber nur in sehr geringer Menge.



mit einer alkalischen Lösung, so werden durch dieselbe Kohlensäure, Schwefel- und Phosphorsäure und Chlorwasserstoff angezogen. Auf dieselbe Weise lässt sich auch die Anwesenheit von organischen Substanzen nachweisen. Bringt man in ein Zimmer, in welchem sich viele Menschen aufhalten, einen mit Eis gefüllten Glasballon, so schlägt sich auf diesem Wasser nieder, in welchem den Eiweissstoffen ähnliche organische Substanzen nachgewiesen werden können. Aus ähnlichen Stoffen, ebenso wie aus Keimen in der Luft schwebender niederer Organismen entstehen möglicher Weise die Miasmen, welche das Auftreten epidemischer Krankheiten bedingen. Das Vorhandensein von Keimen in der Luft bewies Pasteur durch den folgenden Versuch: durch eine Glasröhre, die Pyroxylin enthielt, — eine Substanz, die wie Watte aussieht und sich in einem Gemisch von Aether und Alkohol löst, — leitete er während längerer Zeit einen Luftstrom und löste dann das Pyroxylin in dem eben genannten Gemische. In dem hierbei erhaltenen Rückstande blieben nun die in der durchgeleiteten Luft enthaltenen Organismenkeime zurück, welche sodann unter dem Mikroskop beobachtet und auf ihre Fähigkeit, sich unter passenden Bedingungen zu Organismen zu entwickeln, untersucht werden konnten.

Die Gegenwart dieser Keime bedingt es, dass die Luft die Verwesungs- und Gährungsprozesse hervorrufen kann, durch welche organische Substanzen tiefgehende Veränderungen erleiden. Es erscheinen bei diesen Prozessen öfters niedere Organismen sowol pflanzlichen, als auch thierischen Ursprungs. Beim Gährungsprozesse z. B., bei welchem aus dem süssem Traubensaft Wein entsteht, scheidet sich ein Niederschlag aus, der unter dem Namen Hefe bekannt ist. Die Hefe besteht aus Zellenorganismen, die sich aber nur dann bilden, wenn die in der Luft schwebenden Keime [40]) in die gährungsfähige Flüssigkeit gelangen. Unter günstigen Bedingungen entwickeln sich diese Keime zu Organismen, die sich von der organischen Substanz nähren und, indem sie dieselbe verändern und zerstören, Gährung und Verwesung hervorrufen. So lange der Traubensaft noch in der Beerenhülle eingeschlossen ist, durch welche wol Luft nicht aber Keime durchdringen, bleibt er unverändert und

---

40) Die einstmals von so Vielen vertheidigte Annahme der Urzeuguug ist jetzt, nach den Arbeiten von Pasteur und seiner Nachfolger (theilweise auch seiner Vorgänger), fallen gelassen, weil es gelungen ist zu beweisen, wie, wann und woher (aus der Luft, dem Wasser) Keime erscheinen, und Organismen entstehen. ohne welche keine Gährungserscheinungen stattfinden und keine ansteckenden Krankheiten sich verbreiten können. Durch künstliches Einbringen solcher Keime (z. B. bei der Pockenimpfung oder beim Zusetzen von Hefe) gelingt es in dem entsprechenden Mittel die Veränderungen hervorzurufen, die zugleich mit der Entwicklung der aus den Keimen entstehenden Organismen vor sich gehen.



gährt nicht, wenn die Hülle unverletzt ist. Daher können pflanzliche und thierische Substanzen, wenn nur die Luft keinen Zutritt hat, ohne Veränderung zu erleiden, aufbewahrt werden. Auf dem Fernhalten von Luft beruht auch die Bereitung der Konserven [41]). Wie gering also auch die Menge der in der Luft enthaltenen Keime sein mag, so sind dieselben in der Natur dennoch von ungeheurer Bedeutung [42]).

In der Luft treffen wir also die verschiedenartigsten Stoffe an. Der Stickstoff, der in grösster Menge vorhanden ist, hat auf die unter dem Einfluss der Luft vor sich gehenden Prozesse die geringste Bedeutung. Der Sauerstoff dagegen, der in geringerer Menge vorkommt, nimmt an einer Menge von Reaktionen thätigen Antheil: er unterhält die Verbrennung, das Athmen, die Verwesungsprozesse und überhaupt jeden langsamen Oxydationsvorgang. Die Bedeutung der Feuchtigkeit der Luft ist allgemein bekannt, so dass wir sie hier nicht in Betracht zu ziehen brauchen. Das Kohlensäuregas, das in noch geringeren Mengen vorkommt, ist in der Natur von ungeheurer Bedeutung, denn es dient zur Ernährung der Pflanzen. Eine nicht unbedeutende Rolle spielen auch das Ammoniak und die Salpetersäure, aus welchen sich die stickstoffhaltigen Substanzen bilden, welche in jedem lebenden Organismus enthalten sind. Endlich haben auch die winzigen Mengen von Keimen für sehr viele Prozesse ihre Bedeutung. Es wird also die Rolle der einzelnen Luftbestandtheile nicht durch ihre Quantität, sondern durch ihre Qualität bedingt [43]).

Als ein Gemisch von verschiedenen Stoffen kann die Luft, infolge zufälliger Umstände, sehr bedeutende Veränderungen erleiden. Von besonderer Wichtigkeit sind die Veränderungen, die in der Zusammensetzung der Luft in Wohnungen und in Räumen vor sich gehen, in welchen sich längere Zeit Menschen aufhalten. Verän-

---

41) Dass Verwesung und Gährung in der That durch in der Luft schwebende Keime bedingt werden, lässt sich ferner dadurch beweisen, dass durch giftige Stoffe, welche die Organismen tödten, auch diese Prozesse aufgehalten werden oder deren Eintreten verhindert wird. Luft, die geglüht oder durch Vitriolöl geleitet worden ist, enthält keine Organismenkeime und kann weder Gährung, noch Verwesung hervorrufen.

42) Die sich in der Luft verbreitenden Keime sind mikroskopisch klein und besitzen im Verhältniss zu ihrem Gewichte eine relativ grosse Oberfläche, so dass sie in der Luft gleichsam schweben können. In Paris beträgt die Gesammtmenge des in der Luft suspendirten Staubes auf 1000 Kubikmeter etwa 6 (nach einem Regen bis zu 23 Grammen).

43) Aehnliche Verhältnisse sehen wir überall. Die im Boden vorwaltende Masse von Sand und Thon ist für die Ernährung der Pflanzen in chemischer Hinsicht fast von gar keiner Bedeutung. Die Pflanzen nehmen durch ihre Wurzeln aus dem Boden solche Substanzen auf, die in verhältnissmässig geringen Mengen darin vorkommen. In einem viele Nährstoffe enthaltenden Boden können Pflanzen überhaupt nicht fortkommen, sondern gehen ebenso zu Grunde, wie Thiere in reinem Sauerstoff.



dert wird die Luft durch das Athmen der Menschen und der Thiere[44]), durch sich zersetzende organische Substanzen und namentlich durch das Verbrennen von Körpern[45]). Von Wichtigkeit ist es daher für die Reinigung der •Luft in Wohnräumen Sorge zu tragen. Die Erneuerung der Luft, die Ersetzung der ausgeathmeten Luft durch frische, nennt man Ventilation, Lüftung[46]) und die Beseitigung der in der Luft enthaltenen schädlichen

44) Durch das Athmen verbrennt der Mensch in jeder Stunde etwa 10 g. Kohlenstoff, d. h. entwickelt täglich ungefähr 890 g. oder (da 1 Kubikmeter Gas ungefähr 2000 g. wiegt) etwa $^5/_{12}$ cbm. Kohlensäure. Die Luft, die aus den Lungen ausgeathmet wird, enthält gegen 4 pCt Kohlensäure, dem Volume nach, und ist ihrer anderen Beimengungen wegen direkt giftig.

45) Daher wird beim Brennen von Kerzen, Lampen und Gas die Zusammensetzung der Luft fast ebenso verändert, wie beim Athmen. Durch die Verbrennung eines Kilogrammes Stearinkerzen erleiden 50 Kub. Meter Luft dieselbe Veränderung, wie durch das Athmen, d. h. der Kohlensäuregehalt der Luft steigt dann gleichfalls auf etwa 4 pCt. Noch mehr verdorben wird die Luft durch das Athmen von Thieren, die Ausdünstungen der Haut und namentlich durch die mit den Exkrementen vor sich gehenden Veränderungen. weil hierbei ausser der Kohlensäure noch andere flüchtige Substanzen in die Luft kommen. Gleichzeitig mit der Bildung der Kohlensäure vermindert sich der Sauerstoffgehalt der Luft und nimmt folglich die relative Stickstoffmenge zu; ausserdem entstehen Miasmen, d. h. Stoffe, deren Menge sehr gering ist, die aber leicht wahrzunehmen sind, wenn man aus der frischen Luft in einen Raum kommt, der solche verdorbene Luft enthält. Aus den hierauf bezüglichen Untersuchungen von Schmidt, Leblanc und anderer geht hervor, dass schon bei einem Gehalt an 20,6 pCt. Sauerstoff (anstatt 20,9%) die Luft bemerkbar schwer und untauglich zum Athmen wird; bei weiterer Abnahme des Sauerstoffgehalts wird das bedrückende Gefühl, das man in einer solchen Luft empfindet, noch stärker. In einer Luft, die 17,2 pCt. Sauerstoff enthält, kann man sich kaum länger als einige Minuten aufhalten. Diese Beobachtungen sind hauptsächlich in verschiedenen Bergwerken, in verschiedener Tiefe angestellt worden. Die Luft der Theater und Wohnräume zeigt, wenn viele Menschen sich darin aufhalten, gleichfalls einen geringeren Sauerstoffgehalt; zu Ende einer Vorstellung wurden z. B. im Parterre eines Theaters 20,75 pCt. Sauerstoff gefunden während in den oberen Räumen die Luft gleichzeitig nur 20,36 pCt. enthielt. Als Maass der Verdorbenheit einer Luft kann deren Kohlensäuregehalt betrachtet werden (nach Pettenkofer). In einer Luft, deren Kohlensäuremenge 1 pCt. erreicht, kann ein Mensch nur sehr schwer längere Zeit aushalten. Um in Wohnräumen beständig gute Luft zu haben, müssen auf jeden Menschen im Laufe einer Stunde wenigstens 10 Kubikmeter frischer Luft zugeführt werden. Der Mensch athmet während eines Tages ungefähr $^5/_{12}$ cbm. Kohlensäure aus. Nach genaueren Untersuchungen wird eine Luft, die $^1/_{10}$ pCt. ausgeathmeter Kohlensäure (und folglich auch eine entsprechende Menge anderer, sich gleichzeitig ausscheidender Substanzen) enthält, noch nicht als verdorbene Luft empfunden; $^5/_{12}$ cbm. ausgeathmeter Kohlensäure müssen mit 420 cbm. frischer Luft verdünnt werden, wenn der Kohlensäuregehalt nicht über $^1/_{10}$ pCt. (dem Volum nach) betragen soll. Der Mensch braucht daher an einem Tage 420 cbm und in einer Stunde 18 cbm. Luft. Bei einer Zufuhr von nur 10 cbm frischer Luft in einer Stunde auf jeden Menschen kann der Kohlensäuregehalt schon auf $^1/_5$ pCt. steigen und die Luft erscheint dann nicht mehr frisch.

46) Die *Ventilation* ist von besonderer Wichtigkeit in Krankenhäusern, Schulen u. a. Räumen. Während des Winters bewirkt man dieselbe mittelst sogenannter



Beimengungen — Desinfektion[47]). Durch die Anhäufung verschiedener Beimengungen in der Luft der Wohnungen und Städte erklärt es sich, warum die Luft in Gebirgen, Wäldern, am Meere und an nicht sumpfigen Orten, die mit einer Pflanzendecke oder mit Schnee bedeckt sind, so erfrischend und in jeder Beziehung wohlthuend auf den Menschen wirkt. —

Kaloriferen, d. h. Oefen, in welchen die einzuführende Luft vorher erwärmt wird. In gut eingerichteten Kaloriferen muss die frische und kalte Luft durch eine Reihe von erwärmten Kanälen streichen, ehe sie in den zu ventilirenden Raum kommt; ausserdem muss sie eine genügende Menge von Feuchtigkeit enthalten, namentlich im Winter, weil dann die kalte Luft sehr trocken ist. An Stelle der bei der Ventilation einzuführenden Luft muss eine entsprechende Menge durch das Athmen und andere Ursachen verdorbener Luft aus dem Wohnraume ausgeführt werden; es müssen daher neben den Röhren, durch welche frische Luft eingeführt wird, Abzugsröhren zum Entfernen der verdorbenen Luft vorhanden sein. In gewöhnlichen Wohnungen, wo sich nicht viele Menschen ansammeln, geht die Ventilation auf natürlichem Wege vor sich, durch Spalten und Oeffnungan in den Wänden, Thüren und Fenstern, durch Klappfenster, beim Heizen der Oefen; in Fabriken jedoch und besonders in tief liegenden Bergwerken müssen Ventilationsvorrichtungen angebracht werden.

In eiuer Luft, die 30 pCt. Kohlensäure enthält, können Thiere noch einige Minuten lang leben, wenn die übrigen 70 pCt. aus gewöhnlicher Luft bestehen, doch wird das Athmen bald unmöglich und die Thiere müssen zu Grunde gehen. Bei einem Gehalt von 5—6 pCt. Kohlensäure erlischt ein brennendes Licht, während Thiere in einer solchen Luft noch ziemlich lange leben können, obgleich der Aufenthalt darin, selbst für niedere Thiere sehr drückend wird. Es gibt Gruben, in welchen Lichte infolge des grossen Kohlensäuregehaltes erlöschen und in welchen dennoch die Bergleute gezwungen sind längere Zeit hindurch zu arbeiten! Beim Brennen von Kohlen, Holz u. dgl. kann die Luft ganz andere Eigenschaften annehmen, selbst dann, wenn der Kohlensäuregehalt gering bleibt; bedingt wird dieses, zweifellos, durch die Entstehung von gasförmigen Substanzen (Kohlenoxyd, Acetylen, Cyanwasserstoff u. and.), die direkt schädlich sind. Hierdurch erklärt sich auch die Wirkung des Kohlendunstes und das Ersticken im Rauche. In Gegenwart von 1 pCt. Kohlenoxyd wird Luft selbst für kaltblütige Thiere tödlich. Die Luft in Minengalerien wird durch die Explosionsgase so verschlechtert, dass sie das Auftreten besonderer Krankheits-Erscheinungen hervorruft, die den durch Kohlendunst bedingten sehr ähnlich sind. Auch die Luft in tiefen Brunnen und Kellern kann erstickend wirken. Um sich von der Gefahrlosigkeit solcher Luft zu überzeugen, genügt es ein brennendes Licht hineinzubringen; wenn dasselbe hierbei nicht erlischt, so kann der Kohlensäuregehalt nicht über 5 pCt. betragen. In zweifelhaften Fällen ist es aber besser, in den zu betretenden Raume zuerst einen Hund oder ein anderes Thier zu bringen.

47) Die *Desinfektion* bezweckt die Reinigung der Luft durch verschiedene sogen. Desinfektionsmittel, welche die schädliche Wirkung einiger ihrer Bestandtheile durch Verändern oder Zerstören derselben aufheben. Unumgänglich ist die Desinfektion an Orten, wo viele flüchtige Stoffe in die Luft kommen oder wo organische Substanzen sich zersetzen, z. B. in Hospitälern, Abtritten. Die verschiedenartigen Desinfektionsmittel können in die folgenden Hauptkategorien getheilt werden: in oxydirende, fäulnisswidrige und absorbirende Mittel. Zu den oxydirenden Desinfektionsmitteln gehören das gasförmige Chlor und verschiedene dieses Gas ausscheidende Substanzen; in Gegenwart von Wasser werden die meisten organischen Stoffe durch Chlor oxydirt. Oxydirend wirken auch die übermangansauren Salze in

Sechstes Kapitel.

Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff und Sauerstoff.

Wie wir im vorigen Kapitel sahen, treten Stickstoff und Wasserstoff unmittelbar mit einander nicht in Verbindung; lässt man aber durch ein Gemisch dieser beiden Gase in Gegenwart von Chlorwasserstoffgas, HCl, elektrische Funken schlagen [1]), so bildet sich Salmiak NH^4Cl, eine Verbindung von HCl mit NH^3. Hierbei vereinigt sich folglich N mit H^3 zu Ammoniak [2]). Fast alle

---

wässriger Lösung, natürlich aber langsamer als das Chlor und nur dort, wo sie unmittelbar hinkommen, da sie nicht flüchtig sind. Fäulnisswidrige Desinfektionsmittel verwandeln organische Stoffe in andere sich wenig verändernde und verhindern Fäulniss und Gährung aller Wahrscheinlichkeit nach dadurch, dass sie die in den Miasmen enthaltenen Organismenkeime tödten. An erster Stelle ist unter diesen Mitteln das Kreosot und das Phenol (die Carbolsäure) zu nennen, Substanzen, welche sich im Theere und Rauche finden und durch deren Wirkung Fleischwaaren konservirt werden. Das Phenol ist ein in Wasser wenig löslicher, flüchtiger Körper, der den charakteristischen Geruch von Geräuchertem besitzt. In grösserer Menge wirkt das Phenol auf Thiere als Gift, während es in schwacher Lösung thierische Stoffe konservirt. Durch Phenol kann man, ebenso wie durch Chlor, in Abtritten leicht den Geruch beseitigen, der durch die Veränderungen der Exkremente bedingt wird. Aehnliche Mittel, wie das Phenol, sind Salicylsäure, Thymol, gewöhnlicher Theer und and. Man benutzt dieselben in besonderen Fällen allgemeine Anwendung zur Desinfektion finden sie natürlich nicht. Von nicht geringerer Bedeutung sind die absorbirenden Desinfektionsmittel, die sicher und gefahrlos wirken; es sind das Substanzen, welche riechende Gase und Dämpfe, namentlich Ammoniak, Schwefelwasserstoff und andere flüchtige bei der Fäulniss entstehende Verbindungen absorbiren. Zu diesen Mitteln gehören: Kohle, einige Eisensalze, Gyps, Magnesiumsalze und ähnliche Körper, sodann Torf, Moos, Ackererde und Thon. Von Nutzen sind diese Desinfektions-Mittel nicht nur zur Beseitigung übler Gerüche, sondern auch zur radikalen Vernichtung von Miasmen. Die Desinfektion gehört, ebenso wie die Ventilation zu den ernstesten Aufgaben der Hygiene; hier konnten sie nur ganz kurz skizzirt werden.

1) In der Luft, im Wasser und im Boden entstehen Ammoniak und seine Salze durch Zersetzung stickstoffhaltiger Substanzen von Pflanzen und Thieren und wahrscheinlich auch durch Reduktion von salpetersauren Salzen. Beim Rosten von Eisen entsteht immer Ammoniak, was aller Wahrscheinlichkeit nach dadurch bedingt ist, dass hierbei Wasser zersetzt wird und der Wasserstoff im Entstehungszustande auf die in der Luft enthaltene Salpetersäure einwirkt (Cloëz) oder aber durch die Bildung von salpetrigsaurem Ammonium, das unter verschiedenen Bedingungen auftreten kann. Ammoniakverbindungen enthaltende Dämpfe werden zuweilen in der Nähe von Vulkanen beobachtet.

2) Ammoniakgas wird beim Einwirken der stillen Entladung (bei der Ozonirung von Sauerstoff) oder beim Durchschlagen einer Reihe von elektrischen Funken (im Eudiometer z. B.) in Wasserstoff und Stickstoff zersetzt. Es ist dieses eine Dissoziationserscheinung, wie im vorhergehenden Kapitel (Seite 258) erklärt wurde. Das Ammoniak kann folglich durch elektrische Funken nicht vollständig zersetzt werden, ein Theil desselben bleibt immer unverändert. Aus 2 Vol. Ammoniak erhält man 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff.



stickstoffhaltigen pflanzlichen und animalischen Substanzen entwickeln beim Glühen mit Alkalien gleichfalls Ammoniak. Aber auch ohne Alkali scheiden die meisten stickstoffhaltigen Substanzen, wenn sie verwesen oder geglüht werden, ihren Stickstoff, wenigstens theilweise, in Form von Ammoniak aus, namentlich wenn die Luft gar keinen oder nur geringen Zutritt hat. Beim Glühen von thierischen Abfällen: Haut, Knochen, Fleisch, Haaren, Horn u. s. w. in eisernen oder gusseisernen Retorten, d. h. ohne Luftzutritt, erfolgt Zersetzung oder sogenannte trockne Destillation, wobei ein Theil der Zersetzungsprodukte als kohlehaltiger Rückstand in der Retorte zurückbleibt, während der andere Theil sich verflüchtigt, durch

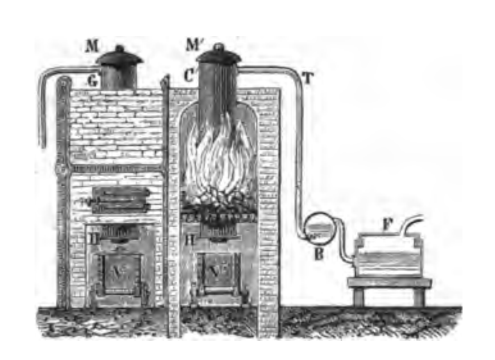


Fig. 67. Trockne Destillation von Knochen im Fabrikbetrieb. In dem vertikalen (etwa $1\frac{1}{2}$ m hohen und 30 cm. weiten) Cylinder *C'*, welcher im Ofen eingemauert ist, werden die Knochen erhitzt. Die dampfförmigen Destillationsprodukte werden durch *T* in das abgekühlte Rohr *B* und dann in den Behälter *F* geleitet. Nachdem die Ausscheidung von Dämpfen aufgehört hat, wird der Schieber *H* geöffnet und die Knochenkohle fällt in den Wagen *V*. Der Cylinder wird von oben nach Abnehmen des Deckels *M'* von neuem mit Knochen beschickt. Das Ammoniakwasser sammelt sich in den Vorlagen und wird auf Ammoniaksalze, wie auf der nächsten Fig. abgebildet ist, verarbeitet.

Die Gegenwart von freiem (nicht mit Säuren verbundenem) Ammoniak in einem Gasgemisch oder einer wässrigen Lösung erkennt man an dessen charakteristischem Geruche. Die Ammoniaksalze dagegen besitzen meistens keinen Geruch, fügt man aber zu denselben ein Alkali (z. B. Aetzkali, Aetznatron oder Kalk), so scheidet sich leicht freies Ammoniak aus, namentlich beim Erwärmen. Ausser am Geruche erkennt man dieses Gas dadurch, dass bei der Annäherung eines mit Salzsäure (Chlorwasserstoff) befeuchteten Glasstabes ein weisser Nebel erscheint; das gasförmige Ammoniak NH^3, ebenso wie die Chlorwasserstoffsäure HCl geben nämlich bei ihrer Vereinigung festen Salmiak NH^4Cl, der sich in Form eines weissen Nebels ausscheidet. Ist das zu entdeckende Ammoniak in zu geringer Menge vorhanden, so lässt sich die Bildung dieses Nebels kaum bemerken und man benutzt daher in solchen Fällen zur Prüfung besser ein mit salpetersaurem Quecksilberoxydul $HgNO^3$ getränkten Papierstreifen, den man über der Oeffnung des Gefässes hält, aus dem das Ammoniakgas entweichen soll. Nimmt der Papierstreifen eine schwarze Färbung an, so ist Ammoniak vorhanden, das mit dem Quecksilberoxydulsalze eine schwarze Verbindung bildet. Spuren von Ammoniak, z. B. in fliessendem Wasser entdeckt man durch das sogen. *Nessler'sche Reagenz*, das man durch Zugiessen eines Ueberschusses von Jodkalium KJ zu einer Lösung von Quecksilbersublimat $HgCl^2$ und Zufügen von Kalilauge erhält; mit Ammoniak gibt dieses Reagenz einen braunen Niederschlag.

Von Interesse sind die thermochemischen Daten (in Tausenden von Wärmeeinheiten nach Thomsen) oder die Wärmemengen, die sich bei der Bildung des Ammoniaks und dessen Verbindungen entwickeln, wenn diese in Quantitäten angewandt werden die ihren Formeln entsprechen. Die Wärmetönung von $(N+H^3)$ ist 26,7, d. h. bei der Vereinigung von 14 g. Stickstoff mit 3 g. Wasserstoff wird so viel Wärme

das aus der Retorte führende Rohr entweicht und sich in der Vorlage zu einer Flüssigkeit verdichtet, welche sich in zwei Schichten theilt: eine ölige, das sogen. Knochenöl (oleum animale) bildende Schicht, und eine wässrige, die kohlensaures Ammonium in Lösung enthält. Mischt man diese Lösung mit Kalk und erwärmt sie, so entzieht der Kalk dem gelösten Salze die Elemente der Kohlensäure und das Ammoniak entweicht als Gas [3]). In früheren Zeiten kamen

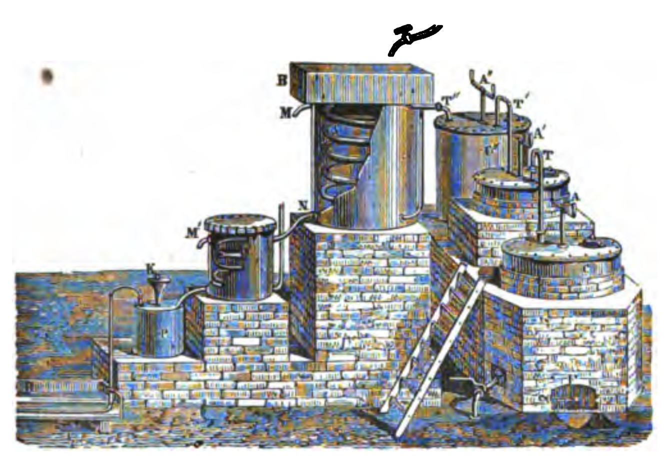


Fig. 68. Fabrikmässige Gewinnung von Ammoniak aus dem bei der trocknen Destillation von Steinkohlen entstehenden Ammoniakwasser der Gasfabriken, aus gefaultem Urin u. s. w. Die ammoniakhaltige Flüssigkeit wird, mit Kalk gemengt, zunächst in den Kessel *C''* gebracht, aus welchem sie der Reihe nach in die Kessel *C'* und *C* übergeführt wird. In dem unmittelbar über der Feuerung befindlichen Kessel *C* gibt das in den vorhergehenden Kesseln schon einen Theil seines Ammoniaks zurücklassende Wasser dasselbe gänzlich ab und wird abgelassen. Aus *C* geht das Ammoniakgas mit dem Wasserdampf durch das Rohr *T* in den Kessel *C'* und weiter in *C''*; in *C'* ist die Flüssigkeit ammoniakreicher, als in *C*, und in *C''* reicher, als in *C'*. Damit der Kalk sich nicht zu Boden setzt, wird die Flüssigkeit durch die Rührapparate *A*, *A'* und *A''* in Bewegung erhalten. Aus *C''* gelangen Ammoniak und Wasserdämpfe durch das Rohr *T''* in von kaltem Wasser umgebene Kühlschlangen und aus diesen in die Woulf'sche Flasche *P*, wo sich die wässerige Lösung von Ammoniak kondensirt. Das nicht kondensirte Ammoniak wird in das flache Gefäss *R* mit Säure geleitet und von dieser vollständig absorbirt.

die Ammoniakverbindungen nach Europa aus Aegypten, wo dieselben in der Libyschen Wüste in der Nähe des Tempels des Jupiter-Ammon aus dem Russe gewonnen wurden, der sich beim Heizen mit Kameelmist bildete; daher stammt die Bezeichnung des Salzes — sal ammoniacum und auch die Benennung des Ammoniaks selbst. In der Technik wird heute das Ammoniak ausschliesslich entweder aus den Produkten der trocknen Destillation von animalischen und

---

entwickelt, dass man damit 26,7 Kilogramm Wasser auf 1° erwärmen kann. Die Lösungswärme von $(NH^3 + nH^2O)$ ist 8,4; die Wärmetönung von $(NH^3nH^2O + + HClnH^2O) = 12,3$; von $(N + H^3 + Cl) = 90,6$ und von $(NH^3 + HCl) = 41,9$.

3) Solches Ammoniakwasser erhält man auch, nur in geringerer Menge, bei der trockenen Destillation von Pflanzen und Steinkohlen, welche Ueberreste untergegangener Pflanzen sind. In allen diesen Fällen entsteht das Ammoniak durch Zerstörung komplizirter, in den Pflanzen und Thieren enthaltener Stickstoffverbindungen. Das Ammoniak wird zur Darstellung der gewöhnlichen Ammoniaksalze benutzt.

vegetabilischen Resten, oder aus gefaultem Urin, oder aus dem Ammoniakwasser gewonnen, welches sich bei der Zersetzung der Steinkohlen zur Leuchtgasgewinnung ansammelt. Erhitzt man dieses Ammoniakwasser mit Kalk, so destillirt mit den Wasserdämpfen auch das Ammoniak über[4]). Im freien Zustande als wässrige Lösung wird das Ammoniak in der Praxis verhältnissmässig wenig angewandt; grösstentheils wird es in Salze übergeführt, die in der Technik vielfach verwendet werden, namentlich in Salmiak NH^4Cl und in schwefelsaures Ammonium $(NH^4)^2SO^4$. Diese beiden Salze entstehen in Folge der Eigenschaft des Ammoniaks NH^3, sich mit Säuren HX zu Ammoniaksalzen NH^4X zu verbinden. Den Salmiak, der eine Verbindung von Ammoniak mit Chlorwasserstoff ist, erhält man, indem man die aus dem Ammoniakwasser entweichenden Wasserdämpfe, die das Ammoniak enthalten, in eine wässrige Lösung von Chlorwasserstoff leitet und die Lösung darauf eindampft. Hierbei scheidet sich der Salmiak in Form von Krystallen aus, die in Wasser löslich [5]) sind und dem Aussehen und Eigenschaften nach an das gewöhnliche Kochsalz erinnern. Aus Salmiak NH^4Cl lässt sich, wie aus jedem anderen Ammoniaksalze, leicht reines Ammoniak durch Erwärmen mit Kalk gewinnen. Als Alkali entzieht der Aetzkalk CaH^2O^2 dem Salze die Säure und macht das Ammoniak frei, welches als Gas entweicht, während Chlorcalcium zurückbleibt, entsprechend der Gleichung: $2NH^4Cl + CaH^2O^2 = 2H^2O + CaCl^2 + 2NH^3$ (Fig. 69)[6]).

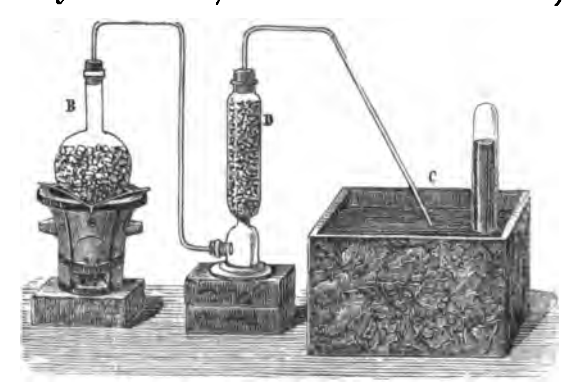


Fig. 69. Darstellung von gasförmigem Ammoniak. In dem Kolben *B* wird ein Gemenge von Kalk und Salmiak erhitzt; das entweichende Ammoniak wird in *D* durch Stücke von Aetzkali getrocknet und über der Quecksilberwanne *C* aufgesammelt. 1/10.

---

4) Die technischen Darstellungsmethoden des Ammoniakwassers und des Ammoniaks aus demselben sind in ihren wichtigsten Theilen durch die dem Texte beigefügten Zeichnungen erläutert.

5) In den Fabriken wird der Salmiak gewöhnlich sublimirt, indem man ihn in Töpfen oder Kesseln erhitzt, wobei sich an den kälteren Theilen die Salmiakdämpfe in Form von Krystallkrusten verdichten, welche direkt in den Handel gebracht werden.

6) In kleinem Massstabe erhält man Ammoniak, indem man in einem Glaskolben ein Gemisch gleicher Gewichtstheile von Kalkhydrat und gepulvertem Salmiak erhitzt (Fig. 69). Das entweichende Gas leitet man durch einen mit Stücken von Aetzkali gefüllten Cylinder, wo es getrocknet wird und dann in eine Wanne mit Quecksilber, über welcher man es sammelt. Zum Trocknen des Ammoniaks kann man weder Chlor-

Alle zusammengesetzten Stickstoffverbindungen der Pflanzen, Thiere und des Bodens zersetzen sich beim Erwärmen mit Schwefelsäure, wobei der gesammte Stickstoff in schwefelsaures Ammonium übergeht, aus welchem er durch überschüssiges Alkali ausgetrieben werden kann. Auf dieser Reaktion beruht die Kjeldahl'sche Methode der Stickstoffbestimmung.

Das Ammoniak, das gleichfalls ein farbloses Gas ist, unterscheidet sich von allen anderen Gasen durch seinen charakteristischen, scharfen, die Augen reizenden Geruch. Zu athmen ist in dem Gase nicht möglich; Thiere gehen darin zu Grunde. Die Dichte des Ammoniaks im Verhältniss zu Wasserstoff ist 8,5; folglich ist es leichter als Luft. Das Ammoniak gehört zu den Gasen, die sich leicht verflüssigen lassen [7]). Faraday verflüssigte es unter Anwen-

calcium, noch Schwefelsäure benutzen, weil beide dasselbe absorbiren würden; ebenso wenig kann das Ammoniakgas über Wasser gesammelt werden. Trocknes Ammoniak stellte zuerst Priestley dar, während die Zusammensetzung des Gases zu Ende des vorigen Jahrhunderts von Berthollet bestimmt wurde.

Leichter erhält man Ammoniak, wenn man Salmiak nicht mit Kalk, sondern mit Bleioxyd mischt und erwärmt (Isambert); die Ursache, ebenso wie der Verlauf der Zersetzung sind fast dieselben (es entsteht wahrscheinlich ein Bleioxychlorid):

$$2PbO + 2NH^4Cl = Pb^2OCl^2 + H^2O + 2NH^3.$$

7) Die absolute Siedetemperatur des Ammoniaks liegt bei $+ 130°$ (Kap. 2 Anm. 29), folglich kann es schon bei gewöhnlicher und sogar bei bedeutend höherer Temperatur durch Druck allein verflüssigt werden. Die latente Verdampfungswärme von 17 Gewichtstheilen Ammoniak beträgt 4400 Wärmeeinheiten; verflüssigtes Ammoniak kann daher zur Erzeugung von Kälte benutzt werden. Man verwendet dazu öfters konzentrirte, wässrige Ammoniaklösungen, die ganz analog wirken.

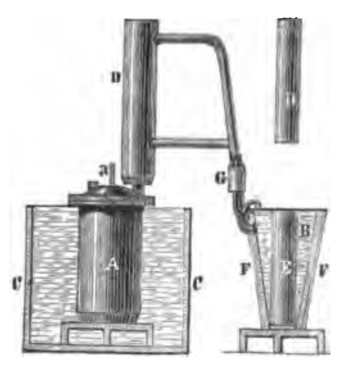


Fig. 70. Einfache Form der Carré'schen Eismaschine. Abgebildet in dem Momente, wo *A* erhitzt wird und das Ammoniak in *B* verdampft. 1/12 nat. Grösse.

Erwärmt man eine gesättigte Ammoniaklösung in einem geschlossenen Gefässe, das mit einer Vorlage verbunden ist, so wird infolge der eintretenden Ausscheidung von Ammoniak, zugleich mit etwas Wasser, der Druck im Apparate allmählich so weit steigen, dass in den kälteren Theilen das Ammoniak sich zu verflüssigen beginnt. In der Vorlage wird sich folglich flüssiges Ammoniak ansammeln. Unterbricht man die Erwärmung, nachdem nur Wasser oder eine an Ammoniak arme Lösung zurückgeblieben ist, so werden, bei eintretender Abkühlung, die Ammoniakdämpfe sich allmählich in denselben zu lösen anfangen, wodurch Verdünnung eintreten muss, die dann eine schnelle Verdampfung des verflüssigten Ammoniaks bewirkt. Hierdurch wird aber in der Vorlage eine bedeutende Kälte erzeugt und wenn alles verflüssigte Ammoniak wieder verdampft und absorbirt ist, so erhält man schliesslich die ursprüngliche Ammoniaklösung zurück. Es wird folglich in diesem Apparate durch Erwärmen eine Vergrösserung und durch Abkühlen eine Verringerung des Druckes hervorgerufen und auf diese Weise direkt mechanische Arbeit ersetzt. Nach diesem Prinzipe ist die einfachste *Eismaschine* von Carré konstruirt (Fig. 70). Die gesättigte Ammoniaklösung bringt man in den eisernen Cylinder *A*, der

dung von Chlorsilber, AgCl, welches beim Ueberleiten von Ammoniak eine bedeutende Menge dieses Gases absorbirt, namentlich bei gleichzeitiger Abkühlung [8]), und eine feste Verbindung von Chlorsilber und Ammoniak $AgCl\ 3NH^3$ bildet. Bringt man diese Verbindung in eine gebogene Glasröhre (Fig. 71), die man dann zuschmilzt (bei *B*) und erwärmt, so entweicht, infolge der leichten Dissoziation der Verbindung, das Ammoniak und kann im anderen Schenkel der Röhre, durch Eintauchen desselben in eine Kältemischung (Fig. 72), verflüssigt werden. Die Verflüssigung erfolgt infolge der Abkühlung und des Druckes, den das sich ausscheidende Ammoniak bewirkt. Unterbricht man das Erwärmen, so wird das Ammoniak von neuem durch das Chlorsilber absorbirt, so dass ein und dasselbe Rohr fortwährend zur Wiederholung des Versuches benutzt werden kann. Auch auf die gewöhnliche Weise lässt sich das Ammoniak verflüssigen, d. h. durch eine Druckpumpe und gleichzeitiges Abkühlen. Das verflüssigte



Fig. 71. Verflüssigung von Ammoniak. In dem Schenkel *A* des gebogenen, dickwandigen Glasrohres befindet sich die Verbindung von Chlorsilber mit Ammoniak. Nach dem Füllen des Rohres wird es in *B* zugeschmolzen. 1/7.



Fig. 72. Das in der vorhergehenden Figur abgebildete Rohr wird mit dem Ende *A* in ein mit Wasser gefülltes Gefäss getaucht und dieses erhitzt; das Ende *B* wird in einem Glase mit Schnee und Salz gekühlt. In *B* kondensirt sich flüssiges Ammoniak. 1/8.

---

durch die Röhre *DG* mit der Vorlage *B* verbunden ist. Alle Theile des Apparats müssen hermetisch schliessen und bedeutenden Druck aushalten können, da beim Erwärmen des Ammoniaks der Druck 10 und mehr Atmosphären erreichen kann. Aus dem Apparate muss alle Luft ausgetrieben werden, weil sie der Verflüssigung des Ammoniaks hinderlich sein würde. Man manipulirt in der Weise, dass man durch Neigen des Apparates alle Flüssigkeit aus *B* nach *A* treibt, worauf man den Cylinder *A* allmählich auf 130° erwärmt. Gleichzeitig kühlt man die Vorlage *B* durch Einstellen in kaltes Wasser ab, um in derselben die Verflüssigung des Ammoniaks zu beschleunigen. Nach etwa einer halben Stunde, wenn alles Ammoniak ausgetrieben ist, unterbricht man das Erwärmen und taucht jetzt den Cylinder *A* in den mit kaltem Wasser gefüllten Behälter *C*. Hierbei geht die Verdampfung des verflüssigten Ammoniaks vor sich und in der Vorlage *B* wird Kälte erzeugt. In der Vorlage befindet sich der Hohlraum *E*, in den der Cylinder *D* mit der abzukühlenden Flüssigkeit gestellt wird. Die Abkühlung dauert gleichfalls ungefähr eine halbe Stunde und in den gewöhnlich benutzten Eismaschinen (die bis zu 2 Liter Ammoniaklösung enthalten) verbraucht man zur Erzeugung von 5 Kilogrammen Eis je 1 Kg. Kohle. In Fabriken benutzt man komplizirter eingerichtete Carré'sche Apparate.

8) Unter 15° erhält man (nach Isambert) die Verbindung $AgCl\ 3NH^3$ und über 20° die Verbindung $2AgCl\ 3NH^3$. Die Spannung des aus letzterer sich ausscheidenden Ammoniaks erreicht den Atmosphärendruck bei 68° und aus der ersteren bei 20°; bei höheren Temperaturen ist folglich die Spannung grösser, als der Atmosphärendruck, während bei niedrigeren das Ammoniak vom Chlorsilber absorbirt

Ammoniak [9]) ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, vom spezifischen Gewicht 0,63 bei 0° (E. Andrejew); bei einer Temperatur von ungefähr — 70°, die man durch ein Gemisch von flüssiger Kohlensäure mit Aether erreicht, krystallisirt das Ammoniak und zeigt in diesem Zustande nur einen schwachen Geruch, weil der Druck seines Dampfes bei einer so niedrigen Temperatur höchst unbedeutend ist. Die Siedetemperatur des flüssigen Ammoniaks liegt bei ungefähr — 32° (bei 760 mm Druck). Diese niedrige Temperatur lässt sich folglich durch Verdampfen von verflüssigten Ammoniak hervorrufen.

Da das Ammoniak viel Wasserstoff enthält, so ist es auch **brennbar**, doch geht die Verbrennung in der atmosphärischen Luft nur schwierig oder auch gar nicht vor sich, in reinem Sauerstoff dagegen verbrennt das Ammoniak mit gelber Flamme [10]) zu Wasser, während der hierdurch frei werdende Stickstoff mit dem Sauerstoff sich zu Stickstoffoxyden verbindet. Die Zersetzung des Ammoniaks erfolgt nicht nur beim Glühen und Durchschlagen von elektrischen

---

wird. In diesem Falle lassen sich also die Dissoziationserscheinungen deutlich beobachten.

9) Die Verflüssigung des Ammoniaks kann man auch ohne Druckvergrösserung, nur durch Abkühlen in einer richtig präparirten Mischung von Eis mit Chlorcalcium bewirken. Die Anwendung des verflüssigten Ammoniaks zur Bewegung von Maschinen ist eine Aufgabe, die bis zu einem gewissen Grade von dem französischen Ingenieur Tillier gelöst ist.

10) Das Brennen des Ammoniaks in Sauerstoff lässt sich unter Benutzung einer Platinspirale in der Weise ausführen, dass man in einen breithalsigen Kolben (oder ein dünnwandiges Becherglas) von etwa einem Liter Inhalt, eine geringe Menge einer wässrigen 20-procentigen Ammoniaklösung giesst, in welche man eine Sauerstoff zuführende Glasröhre von 10 mm. Durchmesser taucht. Ehe man mit dem Einleiten des Sauerstoffs beginnt, senkt man in den Kolben (oder das Glas) eine glühende Platinspirale. Das Ammoniak beginnt sich hierbei zu oxydiren und zu brennen, während die Spirale noch mehr erglüht. Leitet man jetzt den Sauerstoff ein und erhitzt die Ammoniakflüssigkeit, so reisst der Sauerstoffstrom Ammoniakdämpfe mit sich und das Gemisch von Ammoniak mit Sauerstoff gibt bei der Berührung mit der glühenden Platinspirale eine schwache Explosion. Darauf tritt eine geringe Abkühlung ein und zwar infolge zeitweiliger Unterbrechung im Brennen, bei dessen Erneuerung dann wieder eine leichte Explosion der anderen folgt. Geht die Oxydation des Ammoniaks ohne diese Explosionen vor sich so erscheinen weisse Dämpfe von salpetrigsaurem Ammonium und rothbraune Dämpfe von Stickstoffoxyden, während bei den Explosionen vollständige Verbrennung stattfindet und folglich nur Wasser und Stickstoff auftreten.



Fig. 73. Oxydation des Ammoniaks (dessen Lösung im Glase *A* sich befindet) in einem Sauerstoffstrome, der durch ein Gasleitungsrohr zugeführt wird. Die Entzündung wird durch den glühenden, in den Ammoniakdämpfen hängenden Platindraht bewirkt. 1/10.

Funken, sondern auch beim Einwirken vieler oxydirender Substanzen; so z. B. beim Durchleiten von Ammoniak durch eine glühende mit Kupferoxyd gefüllte Röhre. Das hierbei entstehende Wasser lässt sich leicht absorbiren und der Stickstoff sammeln und messen. Auf diese Weise, durch Zersetzen mittelst glühenden Kupferoxyds, ist auch die Zusammensetzung des Ammoniaks bestimmt worden. Auf 14 Gewichtstheile Stickstoff enthält das Ammoniak 3 Gew. Thl. Wasserstoff; dem Volumen nach besteht es aus 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff, die 2 Vol. Ammoniak bilden [11]).

Das Ammoniak kann sich mit sehr vielen Körpern verbinden und, ebenso wie das Wasser, Verbindungen von verschiedener Beständigkeit bilden. In Wasser und vielen wässrigen Lösungen ist das Ammoniak viel löslicher, als alle anderen bekannten Gase. Bei Zimmertemperatur löst 1 Volum Wasser gegen 700 Vol. Ammoniak (Kap. 1). Ein Eisstück schmilzt im Ammoniakgase und absorbirt dasselbe. Dank seiner grossen Löslichkeit in Wasser kann das Ammoniak bequem in Form einer Lösung angewandt werden [12]).

11) Es lässt sich dieses aus den Dichten der Gase nachweisen. Stickstoff ist 14 mal dichter als Wasserstoff, Ammoniak $8^1/_2$ mal. Wenn daher aus 3 Volumen Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff 4 Volume Ammoniak entstehen würden, so müssten dieselben 17 mal mehr wiegen, als 1 Vol. Wasserstoff; folglich, würde 1 Vol. Ammoniak $4\,^1/_4$ mal mehr wiegen, als 1 Vol. Wasserstoff. Da aber aus den 4 Vol. nur 2 Vol. Ammoniak entstehen, so muss dasselbe eine $8\,^1/_2$ mal grössere Dichte als Wasserstoff zeigen, wie es in der That der Fall ist.

12) Wässrige Ammoniaklösungen sind auch bei 15° leichter als Wasser; rechnet man Wasser bei 4° = 1000, so lässt sich das spezifische Gewicht derselben in Abhängigkeit von p oder dem Procentgehalt an Ammoniak (dem Gewichte nach) durch ein Parabel ausdrücken: $s = 9992 - 42{,}5p + 0{,}21p^2$. Bei einem Gehalte von 10 pCt Ammoniak z. B. ist $s = 0{,}9587$. Wenn die Temperatur = t, aber nicht unter 10° und nicht über 20° ist, so muss zum spezifischen Gewicht noch $(15 - t)(1{,}5 + 0{,}14\,p)$ addirt worden. Die Veränderungen des spezifischen Gewichtes der mehr als 24 pCt Ammoniak enthaltenden Lösungen sind noch nicht genügend untersucht. Uebrigens können noch konzentrirtere Lösungen leicht erhalten werden und bei 0° sogar Lösungen, deren Zusammensetzung sich der Formel NH^3H^2O (mit 48,6 pCt NH^3) und dem spezifischen Gewichte 0,85 nähert. Solche konzentrirte Lösungen scheiden aber bei gewöhnlicher Temperatur sehr viel Ammoniak aus, so dass eine Ammoniaklösung selten mehr als 24 pCt NH^3 enthält. Viel Ammoniak enthaltende Lösungen geben bei bedeutend unter 0° liegenden Temperaturen eisähnliche Krystalle, die allem Anscheine nach Ammoniak haltig sind (eine 8 procentige Ammoniaklösung z. B. gibt bei — 14° Krystalle, sehr starke Lösungen bei — 48°). Durch Erwärmen kann das Ammoniak aus seinen wässrigen Lösungen schon bei wenig erhöhter Temperatur vollständig ausgetrieben werden; beim Destilliren von Ammoniaklösungen kondensirt sich daher in der Vorlage zuerst immer eine stärkere Lösung. Auch Alkohol, Aether und viele andere Flüssigkeiten lösen Ammoniak. Beim Stehen an der Luft gibt eine Ammoniaklösung einen Theil ihres Ammoniak ab, wie es auch nach den die Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten betreffenden Gesetzen zu erwarten ist; gleichzeitig wird aber auch aus der Luft Kohlensäure absorbirt, so dass in der Lösung kohlensaures Ammonium zurückbleibt.

Wässrige Ammoniaklösungen werden sowol in den Laboratorien, als auch in der Technik vielfach benutzt und daher in grösserer Menge dargestellt. In Laboratorien

In der Praxis ist eine solche Lösung unter dem Namen Salmiakgeist bekannt (d. h. die flüchtige Flüssigkeit, die man aus Salmiak er-

---

wendet man zur Darstellung von Ammoniak Apparate an, von denen einer in Fig. 74 abgebildet ist; ähnliche Apparate, aber nur in grösserem Masstabe (aus Thon- und Metallgefässen bestehend) sind auch in den Fabriken im Gebrauch. Das Ammoniak wird in dem Kolben A entwickelt und dann durch eine Reihe von Woulf'schen Flaschen B, C, D und E geleitet in welchen es durch das darin enthaltene Wasser absorbirt wird. Die mit dem Ammoniak zugleich entweichenden Bei-

Fig. 74. Apparat zur Gewinnung von Ammoniaklösung, mit den Sicherheitsröhren *g* (welches, um den Schenkel *fg* kürzer machen zu können, mit Quecksilber gefüllt wird), *s'*, *s''*, *s'''*.

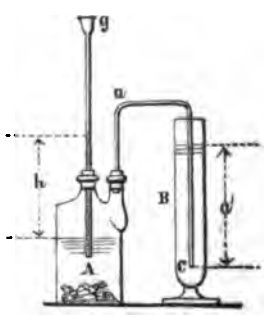


Fig. 75. Höhe der Flüssigkeitsniveau's in einem Gasentwickelungsapparat (Darstellung von Wasserstoff u. a.).

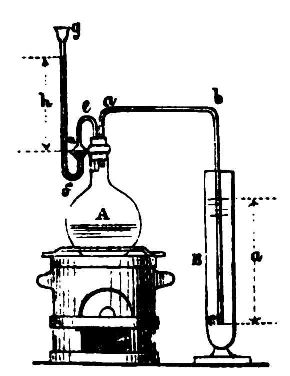


Fig. 76. Gasentwickelungsapparat mit Sicherheitsrohr; dasselbe erlaubt durch den Trichter *g* Flüssigkeit zuzugiessen, ohne den Kolben zu öffnen und verhindert das Hinübersaugen von Flüssigkeit aus *B* nach *A*.

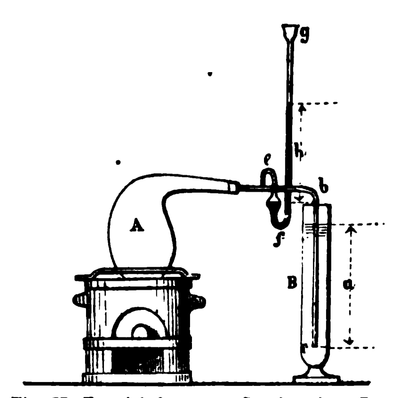


Fig. 77. Entwickelung von Gas in einer Retorte mit Sicherheitsrohr *g*, wodurch ein Hinübersaugen von Flüssigkeit aus *B* nach *A* verhindert wird.

mengungen werden schon in der ersten Flasche zurückgehalten, so dass man in den folgenden ganz reines Ammoniak erhält. Die in den Kolben eingestellte Röhre *efg* nennt man eine *Welter'sche Sicherheitsröhre*; dieselbe verhindert sowol eine zu starke Zunahme des Druckes im Kolben A, (indem dann durch diese Röhre ein Theil des Gases in die Luft entweicht), als auch eine zu bedeutende, zufällige Ab

hält). Die wässrige Ammoniaklösung scheidet fortwährend Ammoniakdämpfe aus und besitzt daher den diesem Gase eigenen Geruch. Sehr charakteristisch ist die alkalische Reaktion der Ammoniakflüssigkeit, welche daher **Aetzammon** (flüchtiges Alkali) genannt wird; dasselbe bläut rothes Lakmuspapier ebenso, wie das Aetzkali oder der Aetzkalk. Sodann lässt sich durch wässriges und gasförmiges Ammoniak eine Säure ebenso sättigen, wie durch jedes andere Alkali. Das **Ammoniak verbindet sich hierbei direkt mit der Säure**; es ist dies die wichtigste chemische Reaktion des Ammoniaks. Beim Lösen von Ammoniak in Schwefel-, Salpeter-, Essig- und jeder anderen Säure entwickelt sich viel Wärme und es entstehen Verbindungen, die alle Eigenschaften der Salze besitzen. Wenn z. B. das Ammoniak durch Schwefelsäure H^2SO^4 absorbirt wird, so kann man (nach dem Eindampfen), je nach der relativen Menge des Ammoniaks und der Säure, zwei verschiedene Salze erhalten. Entweder entsteht aus $NH^3 + H^2SO^4$ das Salz NH^5SO^4, oder aus $2NH^3 + H^2SO^4$ das Salz $N^2H^8SO^4$; ersteres, welches saure Reaktion zeigt, wird saures schwefelsaures Ammonium genannt, letzteres — neutrales, oder einfach, schwefelsaures Ammonium. Ganz dasselbe geschieht auch mit anderen Säuren; einige Säuren bilden mit dem Ammoniak nur neutrale Salze; andere dagegen sowol neutrale, als auch saure, was nur von der Natur der Säure und nicht der des Ammoniaks bedingt wird, wie wir weiter unten sehen werden. Die Ammoniaksalze sind ihrem Aussehen und ihren Eigenschaften nach vielen Metallsalzen sehr ähnlich; mit dem Kochsalz oder Chlornatrium z. B. hat der Salmiak oder die Chlorwasserstoffverbindung des Ammoniaks nicht nur dieselbe Krystallform gemeinschaftlich, sondern auch die Eigenschaft, mit Silbersalzen gleichfalls einen weissen Niederschlag zu geben, sich leicht in Wasser zu lösen, beim

---

nahme (z. B. durch plötzliches Abkühlen oder beim Aufhören der Reaktion), welche dadurch ausgeglichen wird, dass durch die Sicherheitsröhre Luft von aussen in den Kolben dringt. Wenn dies nicht der Fall wäre, so würde Flüssigkeit aus der Woulf'schen Flasche B in den Kolben übergesogen werden. Denselben Zweck erfüllen auch die von beiden Seiten offenen Sicherheitsrohre *s'*, *s''*, *s'''* und *s''''*, deren untere Enden in die Flüssigkeit der entsprechenden Woulf'schen Flaschen tauchen. Ohne diese Röhren könnte, bei plötzlicher Unterbrechung der regelmässigen Entwicklung eines so leicht löslichen Gases, wie das Ammoniak, die Lösung aus einer Flasche in die andere übergezogen werden, z. B. aus E nach *D* u. s. w. Die Nothwendigkeit der *Sicherheitsröhren* in Gasentwicklungsapparaten ergibt sich aus folgender Betrachtung. Der Gasdruck im Innern eines geschlossenen Apparates muss den Atmosphärendruck um die Höhe der Flüssigkeitssäulen überragen, durch welche das Gas durchgeht. Ist das Gas, wie z. B. Wasserstoff in Wasser fast unlöslich, so lässt sich aus den Figuren 75 und 76 deutlich ersehen, wie hoch die Flüssigkeitssäule in dem Sicherheitsrohre *g*, welche das Ueberziehen von Flüssigkeit aus *B* nach *A* verhindert, sein muss, wenn in *A* eine zufällige Druckverminderung eintreten würde. Weltersche Sicherheitsröhren verbindet man zuweilen auch mit Gasleitungsrohren, wie z. B. Fig 77. zeigt.

Erwärmen mit Schwefelsäure Chlorwasserstoff aus zu scheiden; er zeigt überhaupt eine ganze Reihe von Reaktionen, die denen des Kochsalzes vollkommen analog sind. Vergleicht man den Salmiak NH^4Cl mit dem Kochsalz NaCl oder das saure schwefelsaure Ammonium NH^4HSO^4 mit dem sauren schwefelsauren Natrium $NaHSO^4$ oder das salpetersaure Ammonium NH^4NO^3 mit dem salpetersauren Natrium $NaNO^3$, so ersieht man [13]), dass in diesen Verbindungen an Stelle des Natriums überall die Gruppe NH^4 enthalten ist, welcher man die Bezeichnung **Ammonium** beigelegt hat. Nennt man das Kochsalz, als Produkt der Einwirkung von Aetznatron oder Natriumhydroxyd auf Chlorwasserstoff, Chlornatrium (Natriumchlorid) so muss man den Salmiak, der aus dem Aetzammon oder Ammoniumhydroxyd auf dieselbe Weise entsteht, Chlorammonium (Ammoniumchlorid) nennen.

Die Annahme, dass in den Ammoniaksalzen das zusammengesetzte Metall «Ammonium» vorhanden sei, bezeichnet man als **Ammonium-Theorie.** Dieselbe ist nach dem von Ampère gemachten Vorschlag vom berühmten schwedischen Chemiker Berzelius aufgestellt worden. An Wahrscheinlichkeit gewinnt die vorausgesetzte Analogie zwischen dem Ammonium und den Metallen dadurch, dass das Quecksilber mit dem Ammonium ein ebensolches Amalgam oder eine ebensolche Lösung bildet, wie mit dem Natrium und vielen anderen Metallen Das **Ammoniumamalgam** unterscheidet sich von dem des Natriums nur durch seine Unbeständigkeit, denn es zersetzt sich sehr leicht in Ammoniak und Wasserstoff [14]). Man

13) Der Parallelismus zwischen dem Verhalten der Ammonium- und Natriumsalze wird dem Anscheine nach dadurch gestört, dass letztere aus einem Alkali oder einem Oxyde und einer Säure unter Ausscheidung von Wasser entstehen, während bei der Bildung der Ammoniumsalze direkt aus Ammoniak und einer Säure kein Wasser ausgeschieden wird. Vergleicht man jedoch das Aetznatron mit wässrigem Ammoniak und sieht die Verbindung des Ammoniaks mit Wasser als dem Aetznatron analog an, so wird der Parallelismus wieder hergestellt und die Entstehung der Ammoniumsalze aus dem Ammonhydrate erweist sich vollkommen analog der Bildung der Natriumsalze aus dem Natronhydrat. Als Beispiel sei die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die beiden Hydrate angeführt:

$$\underset{\text{Natronhydrat.}}{NaHO} + \underset{\text{Chlorwasserst.}}{HCl} = \underset{\text{Wasser.}}{H^2O} + \underset{\text{Kochsalz.}}{NaCl}$$

$$\underset{\text{Ammonhydrat.}}{NH\,HO} + \underset{\text{Chlorwasserst.}}{HCl} = \underset{\text{Wasser.}}{H^2O} + \underset{\text{Salmiak.}}{NH^4Cl}$$

Wie im Natronhydrate, so wird auch im Ammonhydrate das Hydroxyl durch Chlor ersetzt.

14) Durch Anwendung hohen Druckes erhielt Weyl zuerst die Verbindung NH^3K, und darauf (beim Einwirken von Salmiak auf dieselbe) das Ammonium selbst in Form einer blauen Flüssigkeit; doch bedürfen diese Untersuchungen noch der Bestätigung. Das Ammoniumamalgam ist zuerst auf dieselbe Weise, wie das Natriumamalgam dargestellt worden (Davy). In einem Stücke Salmiak, das mit Wasser befeuchtet ist um es leitend zu machen, bringt man eine Vertiefung an, in die Quecksilber gegossen und eine Platinplatte eingetaucht wird. Letztere verbindet

erhält das Ammoniumamalgam aus flüssigem Natriumamalgam, wenn man letzteres mit einer konzentrirten Salmiaklösung übergiesst und damit zusammenschüttelt; das Natriumamalgam nimmt dann an Volum bedeutend zu, wird unbeweglich, behält aber sein metallisches Aussehen. Hierbei löst sich das Ammonium in dem Quecksilber, tritt also an die Stelle des Natriums, welches seinerseits das Ammonium im Salmiak ersetzt und Chlornatrium bildet: $NH^4Cl + HgNa = NaCl + HgNH^4$. Die Bildung des Ammoniumamalgams beweist natürlich noch nicht die Existenz des Ammoniums selbst im freien Zustande, weist aber dennoch auf die Möglichkeit der Existenz desselben hin und, was besonders wichtig ist, es deckt die Aehnlichkeit auf, die zwischen dem Ammonium und den Metallen besteht, weil nur die Metalle sich in Quecksilber lösen, ohne dessen metallisches Aussehen zu verändern, indem sie mit demselben besondere, Amalgame genannte Verbindungen bilden [15]). Das Ammoniumamalgam krystallisirt in Würfeln, ist 3 mal schwerer, als Wasser und nur bei sehr niedrigen Temperaturen beständig. Schon bei Zimmertemperatur zersetzt es sich unter Ausscheidung von Ammoniak und Wasserstoff, indem auf 2 Vol. Ammoniak 1 Vol. Wasserstoff ausgeschieden wird: $NH^4 = NH^3 + H$. Beim Einwirken von Wasser bildet das Ammoniumamalgam Wasserstoff und wässriges Ammoniak, ebenso wie Natriumamalgam Wasserstoff und Natriumhydroxyd gibt; daher muss nach der Ammoniumtheorie in der Ammoniakflüssigkeit die Existenz des Ammonhydrats NH^4HO [16]) angenommen werden, analog dem Vorhandensein von NaHO in der Natronlauge. Das Ammonhydrat NH^4HO ist, ebenso wie das

---

man mit dem positiven Pol einer galvanischen Baterie, deren negativen Pol man in das Quecksilber taucht. Leitet man nun den Strom durch, so nimmt das Quecksilber bedeutend an Volum zu, wird zähe, behält aber sein metallisches Aussehen, wie in den Fällen, wenn an Stelle des Salmiaks Salze des Kaliums, Natriums und vieler anderen Metalle genommen werden. Aus diesen Salzen scheidet sich beim Durchleiten des galvanischen Stromes, an dem ins Quecksilber tauchenden negativen Pole das in dem Salze enthaltene Metall aus, welches sich in dem Quecksilber auflöst. Dasselbe beobachtet man auch bei der Zersetzung des Salmiaks, wobei sich die Elemente des Ammoniums NH^4 im Quecksilber auflösen, und darin einige Zeit zurückgehalten werden.

15) Auch der Wasserstoff scheint ein Amalgam bilden zu können, welches dem des Ammoniums ähnlich ist. Schüttelt man nämlich Zinkamalgam mit einer Lösung von Platinchlorid, unter Abhaltung der Luft, so erhält man eine schwammige Masse, die sich leicht unter Ausscheidung von Wasserstoff zersetzt.

16) Bei niedrigen Temperaturen erreicht, wie wir oben sahen, die Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser das molekulare Verhältniss $NH^3 + H^2O$, in welchem diese beiden Körper in dem Aetzammon NH^4HO enthalten sein müssen; durch starke Abkühlung würde es vielleicht gelingen, letzteres in festem Zustande darzustellen. In der Fähigkeit des Ammoniaks sich so bedeutend in Wasser zu lösen, dass die Grenze NH^4HO beinahe erreicht wird, sehen wir eine Bestätiguug der Anschauung, nach welcher die Lösungen als in Dissoziation befindliche bestimmte Verbindungen betrachtet werden.

Ammonium selbst, ein unbeständiger Körper, der leicht dissoziirt und im isolirten Zustande höchstens bei sehr niedrigen Temperaturen existiren kann [17]). Die gewöhnlichen wässrigen Ammoniaklösungen sind als Dissoziationsprodukte dieses Hydrats zu betrachten: $NH^4OH = NH^3 + H^2O$.

Alle Ammoniaksalze zersetzen sich beim Glühen in Ammoniak und Säure, welche sich beim Abkühlen wieder mit einander verbinden. Enthält das Ammoniaksalz eine nicht flüchtige Säure, so bleibt diese letztere beim Glühen zurück, während das Ammoniak entweicht; wenn aber die das Salz bildende Säure flüchtig ist, so verflüchtigt sich beim Glühen das Ammoniak zusammen mit der Säure und verbinden sich beim Abkühlen diese beiden Bestandtheile wieder zu dem ursprünglichen Salze [18]).

Das Ammoniak verbindet sich nicht nur mit Säuren, sondern auch mit vielen Salzen; mit Chlorsilber z. B. bildet es die bestimmten Verbindungen $AgCl\,3NH^3$ und $2AgCl\,3NH^3$. Ebenso wird das Ammoniak auch von den Chloriden, Bromiden und Iodiden vieler anderen Metalle absorbirt, und zwar unter Wärmeentwickelung. Einige dieser Verbindungen verlieren ihr Ammoniak schon beim Liegen an der Luft, andere nur beim Glühen, wieder andere beim Auflösen in Wasser; mehrere derselben lösen sich aber, ohne Zersetzung zu erleiden und können durch Eindampfen der Lösung unverändert wieder erhalten werden. Dieses ganze Verhalten weist darauf hin, dass die Verbindungen des Ammoniaks, ebenso wie die des Wassers, mehr oder weniger leicht der Dissoziation unterworfen sind [19]). Auch einige Metalloxyde absorbiren Ammoniak und

---

17) Zur Bestätigung dieser Schlussfolgerung kann man die bemerkenswerte Thatsache anführen, dass es relativ sehr beständige alkalische Hydrate NR^4HO gibt, die dem Ammoniumhydroxyde und dem Natriumhydroxyde $NaHO$ vollkommen analog sind und sich nur dadurch unterscheiden, dass der Wasserstoff in ihnen durch die zusammengesetzten Gruppen $R = CH^3$, C^2H^5 u. s. w. ersetzt ist, z. B. in der Verbindung $N(CH^3)^4HO$ und ähnlichen.

18) Dass die Ammoniaksalze sich beim Glühen zersetzen und nicht einfach sublimiren, lässt sich direkt am Salmiak NH^4Cl nachweisen, dessen Dämpfe in Ammoniak NH^3 und Chlorwasserstoff HCl zerfallen, wie dies im folgenden Kapitel beschrieben ist. Die leichte Zersetzbarkeit der Ammoniaksalze erkennt man z. B. an dem oxalsauren Ammonium, das sich schon bei — 1° unter Ammoniak-Ausscheidung zersetzt. Der beim Kochen von schwachen Ammoniaksalz-Lösungen entweichende Dampf zeigt alkalische Reaktion, denn er enthält sich aus dem Salze ausscheidendes freies Ammoniak.

19) Nach Isambert, welcher die Dissoziation der Ammoniaksalze erforschte (s. Anm. 8), besitzen viele dieser Salze die Fähigkeit, sich bei niedrigen Temperaturen mit einer noch grösseren Menge von Ammoniak NH^3 zu verbinden, was auf eine vollständige Analogie mit den Verbindungen von Salzen mit Wasser hinweist. Da nun bestimmte Verbindungen von Salzen mit Ammoniak leicht zu isoliren sind und die Tension des Ammoniaks viel geringer sein kann, als die des Wassers, so bieten die Ammoniakverbindungen für das Studium der Natur der wässrigen Lösungen und der Bildung bestimmter Verbindungen in den Lösungen ein besonderes Interesse,



lösen sich in Ammoniaklösung, z. B. die Oxyde des Zinks, Nickels, Kupfers und anderer Metalle; die meisten dieser Verbindungen sind aber unbeständig. Die Fähigkeit des Ammoniaks sich mit einigen Metalloxyden zu verbinden, erklärt seine Einwirkung auf einige Metalle, z. B. auf Kupfer in Gegenwart von Luft [20]). Kupferne Gefässe können daher nicht für ammoniakhaltige Flüssigkeiten benutzt werden. Eisen wird von Ammoniak nicht angegriffen.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten von Ammoniak und Wasser zu Salzen und anderen Körpern, wenn dieselben sich sowol mit NH^3, als auch mit H^2O verbinden können, wie z. B. das schwefelsaure Kupfer $CuSO^4$. Mit Wasser bildet dieses Salz blaue Krystalle von der Zusammensetzung $CuSO^4 5H^2O$, aber es absorbirt auch Ammoniak in demselben molekularen Verhältniss und bildet die blaue Verbindung $CuSO^4 5NH^3$. Das sich mit Salzen verbindende Ammoniak kann man daher **Krystallisationsammoniak** nennen.

Von den Vereinigungs-Reaktionen des Ammoniaks wollen wir nun zu den Ersetzungs-Reaktionen, die diesem Körper eigen sind, übergehen. Leitet man Ammoniak über metallisches Kalium, das sich in einer Röhre befindet, so scheidet sich Wasserstoff aus und es entsteht eine Verbindung, welche als Ammoniak angesehen werden kann, in welchem ein Wasserstoffatom durch ein Kaliumatom ersetzt ist: NH^2K (entstanden nach der Gleichung: $NH^3 + K = NH^2K + H$). Diese Verbindung ist das Kaliumamid. Wie wir später sehen werden, kann der Wasserstoff des Ammoniaks auch durch Jod und Chlor direkt verdrängt und ersetzt werden, sodann durch die Gruppe CH, wie aus der Verbindung NCH, dem Cyanwasserstoff, zu ersehen ist; überhaupt lässt sich im Ammoniak der Wasserstoff durch verschiedene Elemente ersetzen. Wenn bei einer solchen Ersetzung in dem entstehenden Körper die Gruppe NH^2 zurückbleibt, so bezeichnet man denselben als ein **Amid**, bleibt die Gruppe NH zurück, so hat man ein **Imid** und wenn der ganze Ammoniakwasserstoff ersetzt wird, so ist der entstandene Körper ein **Nitril**. Es ist anzunehmen, dass die Eiweissstoffe, d. h. die höchst komplizirten organischen Substanzen, von denen oben die Rede war, amidartige Verbindungen sind, welche den zuckerähnlichen Substanzen entsprechen. Besonders wichtig ist es aber zu bemerken, dass beim Einwirken verschiedener Körper auf das Ammoniak immer der **Wasserstoff** ersetzt wird, dass also die Reaktion immer auf Kosten des Wasserstoffs und nicht des Stickstoffs verläuft, indem letzterer, so zu sagen, unberührt in die neu entstehende Verbindung übergeht. Dasselbe beobachtet man auch beim Einwirken verschiedener Körper auf das Wasser. In

---

infolge dessen wir die Ammoniakverbindungen noch öfters in Betracht ziehen werden.

20) Kapitel 5, Anm. 2.

der Mehrzahl der Fälle bestehen die Reaktionen des Wassers in dem Ausscheiden von Wasserstoff und Ersetzen desselben durch verschiedene andere Elemente. Denselben Reaktionen sind auch, wie wir gesehen, die Säuren unterworfen, in welchen der Wasserstoff leicht durch Metalle ersetzt wird. Diese chemische Beweglichkeit des Wasserstoffs steht augenscheinlich mit der grossen Leichtigkeit der Wasserstoffatome im Zusammenhange.

In der chemischen Praxis [21]) wird das Ammoniak sehr oft nicht nur zum Sättigen von Säuren, sondern auch zu doppelten Umsetzungen mit Salzen und namentlich zum Ausscheiden von unlöslichen basischen Hydraten aus ihren Salzlösungen benutzt. Bezeichnet man mit MHO das unlösliche basische Hydrat und mit HX die Säure, so kommt dem aus ihnen entstehenden Salze die Bezeichnung MX zu: $MHO + HX - H^2O = MX$. Beim Zufügen von Aetzammon NH^4OH zur Lösung eines Salzes tauscht das Ammonium mit dem Metalle M seinen Platz aus und es entsteht infolge dessen ein unlösliches basisches Hydrat, welches sich in Form eines Niederschlages ausscheidet. Die folgende Gleichung veranschaulicht den Mechanismus dieser doppelten Umsetzung:

---

21) In der Praxis wird das Ammoniak zu sehr verschiedenen Zwecken angewandt. Allgemein bekannt ist seine Anwendung als Reizmittel in Form des sogen. Stinkspiritus oder Salmiakgeistes; zu demselben Zwecke benutzt man auch das leicht flüchtige kohlensaure Ammonium (Hirschhornsalz) oder das Gemisch eines Ammoniaksalzes mit einem Alkali. Beim Einreiben in die Haut übt das Ammoniak gleichfalls eine reizende Wirkung aus und wird daher auch in der Medizin als äusseres Mittel angewandt. So z. B. wird die bekannte flüchtige Salbe durch Zusammenschütteln von fettem Oele mit Ammoniak dargestellt; ein Theil des Oeles verseift sich hierbei. Die Löslichkeit von Fetten in Ammoniak, die sowol auf der Entstehung einer Emulsion, als auch der Bildung von Seife beruht, erklärt die Anwendung des Ammoniaks als Fleckwasser. Als äusserliches Mittel benutzt man das Ammoniak auch gegen Insektenstiche und gegen Bisse giftiger Schlagen. Bemerkenswerth ist, dass nach übermässigem Alkoholgenuss durch Einnahme einiger Ammoniaktropfen mit Wasser Ernüchterung bewirkt werden kann. Grosse Ammoniakmengen werden in der Färberei zum Lösen einiger Farbstoffe verbraucht (von Karmin z. B.), zur Hervorrufung bestimmter Farbentöne und zur Neutralisation von Säuren. Ammoniak wird auch zur Herstellung künstlicher Perlen benutzt; man löst dazu die Schüppchen einer besonderen Fischart in Ammoniakwasser und bläst dann die Lösung in kleine, inwendig hohle Glaskugeln.

In der Natur kommen nur Salze des Ammoniaks vor. In Form von Ammoniaksalzen *erhalten die Pflanzen* den *Stickstoff*, den sie zur Bildung von Eiweissstoffen brauchen. Daher wird jetzt als Düngmittel viel schwefelsaures Ammonium angewandt. Dasselbe Ziel erreicht man aber auch durch Düngung mit Salpeter und thierischen Ueberresten, bei deren Fäulniss Ammoniak entsteht. Bei der Oxydation dieser Ammoniak gebenden Substanzen entsteht im Boden auch Salpeter, da mit Wasserstoff verbundener Stickstoff leicht in seine Sauerstoffverbindungen übergehen kann. Dadurch erklärt sich auch der Uebergang der im Frühjahr in den Boden gelangenden Ammoniakverbindungen während des Sommers in salpetersaure (sauerstoffhaltige) Salze.



$$\underbrace{\underset{\text{Salz des Metalles M.}}{MX} + \underset{\text{Aetzammon.}}{NH^4(OH)}}_{\text{in Lösung.}} = \underbrace{\underset{\text{Ammoniumsalz.}}{NH^4X}}_{\text{in Lösung.}} + \underbrace{\underset{\text{Basisches Hydrat.}}{MHO}}_{\text{im Niederschlage.}}$$

Wenn man z. B. zur Lösung eines Salzes des Aluminiums Al oder der Thonerde Al^2O^3 Aetzammon zugiesst, so scheidet sich das Thonerdehydrat in Form eines farblosen gallertartigen Niederschlages aus [22]).

Zum Verständniss des Verhältnisses zwischen dem Ammoniak und den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs ist es nothwendig, sich das **Substitutions-Gesetz** klar zu machen. Dasselbe findet auf alle die Fälle Anwendung, in welchen verschiedene Elemente sich gegenseitig ersetzen oder substituiren [23]), folglich auch auf die Ersetzungen, die zwischen Sauerstoff und Wasserstoff, als den Bestandtheilen des Wassers, eintreten können. Das Substitutionsgesetz lässt sich auf mechanischer Grundlage entwickeln, wenn man den Begriff der Molekel, als eines Systems von elementaren, sich in einem gewissen chemischen und mechanischen Gleichgewichte befindenden Atomen annimmt. Vergleicht man die Molekeln mit einem System von Körpern, die sich bewegen, (wie z. B. mit dem der Sonne, ihrer Planeten und Trabanten), die sich also in ihrer Gesammtheit in einem dynamischen Gleichgewichtszustande befinden, so muss man erwarten, dass in diesem System die Wirkung eines Theiles desselben der entgegengesetzten Wirkung des anderen Theiles gleich ist (nach dem 3-ten mechanischen Gesetze von Newton). Wenn folglich die Molekeln eines zusammengesetzten Körpers gegeben sind, z. B. H^2O, NH^3, NaCl, HCl und and., so müssen je zwei Theile dieser Molekeln in chemischer Beziehung etwas Gleiches, mit gleichen Kräften Versehenes, darstellen, und daher müssen auch *je zwei Theile, in welche man sich die Molekel eines zusammengesetzten*

22) Da einige basische Hydrate mit Ammoniak besondere Verbindungen geben, so entsteht zuweilen beim Zusetzen von Ammoniak (zu der Salzlösung) zuerst ein Niederschlag, der sich bei weiterem Zusetzen wieder löst, wenn die basische Ammoniakverbindung in Wasser löslich ist. Dies ist z. B. bei den Kupferoxydsalzen der Fall.

23) Wenn das Element Wasserstoff durch das Element Chlor ersetzt wird, so verläuft auch die Reaktion selbst, bei der diese Ersetzung vor sich geht, wie eine Substitutionsreaktion: $AH + Cl^2 = ACl + HCl$, d. h. aus den beiden Körpern AH und Chlor (dem Körper, nicht dem Elemente) entstehen zwei neue ACl und HCl; aus je zwei in Reaktion tretenden Molekeln entstehen immer wieder zwei neue Molekeln. Uebrigens geht die Ersetzung eines Elementes *A* durch ein anderes *X* nicht immer leicht und einfach vor sich. Wasserstoff und Sauerstoff ersetzen einander direkt nur sehr selten, obgleich die gegenseitige Ersetzung dieser beiden Elemente zu den gewöhnlichsten Fällen der Oxydation und Reduktion gehört. Beim Erklären des Substitutionsgesetzes habe ich immer die gegenseitige Ersetzung der Elemente und nicht die direkte Substitutionsreaktion im Auge. Wenn nur einige Verbindungen eines Elementes (z. B. die mit Wasserstoff) bekannt sind, so lassen sich durch das Substitutionsgesetz auch die andern Verbindungen dieses Elementes ersehen.

Körpers zerlegt denken kann, *immer die Fähigkeit besitzen* **einander zu ersetzen.** Die Anwendung dieses Gesetzes lässt sich selbstverständlich nur dann deutlich veranschaulichen, wenn man von den Verbindungen der betreffenden Elemente mit einander die Beständigsten wählt; für Wasserstoff und Sauerstoff folglich ihre beständigste Verbindung — das Wasser [24]). Da aber einfachere Fälle möglich sind, z. B. der ebenfalls sehr beständigen Molekel des Chlorwasserstoffs HCl, welche sich nur auf eine einzige Weise in H und Cl zerlegen lässt, so wollen wir zunächst diese letztere betrachten. Nach dem Substitutionsgesetz müssen diese Elemente, wenn sie eine Molekel, und zwar eine beständige, zu bilden vermögen, sich auch gegenseitig ersetzen können. In der That werden wir weiter unten sehen, dass in einer grossen Anzahl von Fällen mit Leichtigkeit Wasserstoff durch Chlor ersetzt wird und umgekehrt. Wenn also RH gegeben ist, so ist auch die Existenz von RCl möglich, da HCl als beständige Verbindung existirt. Die Wassermolekel H^2O, lässt sich, da sie aus drei Atomen besteht, auf zwei Arten theilen: einerseits in H und (HO), andrerseits in H^2 und O. Wenn also RH gegeben ist, so entsprechen demselben nach der ersten Art der Substitution R(HO) und nach der zweiten R^2O; ist RH^2 gegeben, so entsprechen demselben: RH(OH), $R(OH)^2$, RO, $(RH)^2O$ u. s. w. Die Gruppe (HO) ist eben der **Wasserrest** oder das **Hydroxyl**, welches, wie wir im III Kapitel gesehen haben, einen Bestandtheil der basischen Hydrate bildet, wie z. B. in Na(OH), $Ca(OH)^2$ u. s. w. Offenbar muss, nach der Existenz von HCl zu urtheilen, auch (OH) durch Cl ersetzbar sein, da beide H ersetzen können. In der That ist dieser Fall ein sehr gewöhnlicher: den Hydraten der Alkalien: Na(OH) oder $NH^4(OH)$ entsprechen die Chlormetalle NaCl und NH^4Cl. In den Kohlenwasserstoffen, wie C^2H^6, kann der Wasserstoff durch Chlor und durch Hydroxyl ersetzt werden: der gewöhnliche Weingeist ist nichts anderes als C^2H^6, in welchem ein H durch (OH) ersetzt ist, nämlich $C^2H^5(OH)$. Selbstverständlich ist die Substitution von Wasserstoff durch Hydroxyl eigentlich eine Oxydationserscheinung, da RH in R(OH) oder RHO umgewandelt wird. Das Wasserstoffhyperoxyd kann in diesem Sinne als Wasser betrachtet werden, in welchem ein Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt ist: H^2O gibt $(OH)^2$ oder H^2O^2. Hierdurch erklärt sich, dass das Chlor Cl^2 in seinen Reaktionen, wie wir weiter unten sehen werden,

---

24) Von dem Wasserstoffhyperoxyde H^2O^2 ausgehend muss man erwarten, dass es noch höhere Oxydationsformen gibt, als die, welche dem Wasser entsprechen; diesen Formen muss aber auch die das Wasserstoffhyperoxyd charakterisirende Fähigkeit zukommen, ausserordentlich leicht Sauerstoff auszuscheiden. Solche Verbindungen sind in der That bekannt und besitzen auch die erwarteten Eigenschaften, wie es bei der Beschreibung der Uebersalpetersäure, Ueberschwefelsäure und ähnlicher Verbindungen gezeigt werden wird.



so viel Aehnlichkeit mit dem Wasserstoffhyperoxyd (HO)(HO) besitzt, welches man als freies Hydroxyl bezeichnen könnte. Eine andre Art von Substitution — die von H^2 durch O — kommt ebenfalls sehr häufig vor. Der gewöhnliche Weingeist C^2H^6O oder $C^2H^5(OH)$, im Wein z. B., oxydirt sich an der Luft zu Essigsäure $C^2H^4O^2$ oder $C^2H^3O(OH)$, wobei H^2 durch O ersetzt wird.

Im Weiteren werden wir öfters Gelegenheit haben das Substitutionsgesetz zur Erklärung von chemischen Erscheinungen anzuwenden.

Betrachten wir nun auf Grund dieses Gesetzes das Verhältniss des Ammoniaks oder Stickstoffwasserstoffs zu den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs. Aus dem Ammoniak NH^3 und dem Aetzammon $NH^4(OH)$ kann durch Ersetzen von H durch (OH) oder von H^2 durch O eine ganze Reihe von Körpern entstehen.

Die äussersten Glieder der Substitutionsreihe sind die folgenden: 1) Wird im NH^3 ein H durch (OH) ersetzt, so entsteht $NH^2(OH)$. Dieser Körper, der noch viel Ammoniakwasserstoff enthält, muss auch noch viele Eigenschaften des Ammoniaks besitzen; er ist unter dem Namen **Hydroxylamin** [25]) bekannt und bildet in der That,

---

25) Das Chlorwasserstoffhydroxylamin hat die Zusammensetzung NH^4ClO; es ist also gleichsam oxydirter Salmiak. Lossen erhielt diese Verbindung im Jahre 1865 beim Einwirken von Zinn und Chlorwasserstoff in Gegenwart von Wasser auf den Salpetersäureäthylester. Bei dieser Reaktion wirkt der aus dem Chlorwasserstoff durch das Zinn frei werdende Wasserstoff auf die Elemente der Salpetersäure:

$$\underset{\text{Salpetersäure-äthylester.}}{N(C^2H^5)O^3} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{6H} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{HCl} = \underset{\text{Chlorwasserstoffhydroxylamin.}}{NH^4OCl} = \underset{\text{Wasser.}}{H^2O} + \underset{\text{Weingeist.}}{C^2H^5(OH)}$$

Es wird hierbei folglich die Salpetersäure desoxydirt, aber nicht zu Ammoniak, sondern zu Hydroxylamin. Letzteres bildet sich auch beim Durchleiten von Stickoxyd NO durch ein Gemisch von Zinn und Salzsäure, d. h. beim Einwirken von nascirendem Wasserstoff auf Stickoxyd: $NO + 3H + HCl = NH^4OCl$; auch in anderen Fällen entsteht diese Verbindung. Nach der Methode von Lossen nimmt man ein Gemisch von 30 Thl. Salpetersäureäthylester, 120 Thl. Zinn und 40 Thl. einer wässrigen Chlorwasserstofflösung vom spezifischen Gewichte 1,06. Die Reaktion tritt nach einiger Zeit schon von selbst ein. Das Zinn wird darauf durch Schwefelwasserstoff entfernt und die Lösung eingedampft; hierbei scheidet sich eine bedeutende Menge von Salmiak aus (der beim weiteren Einwirken des Wasserstoffs auf die Hydroxylaminverbindung entsteht, indem letzterer durch den Wasserstoff Sauerstoff entzogen und Wasser gebildet wird). Im Rückstand erhält man zuletzt das Hydroxylaminsalz, das man in wasserfreiem Alkohol auflöst und von dem sich gleichfalls lösenden Salmiak durch Platinchlorid befreit, da letzteres mit dem Salmiak einen sich ausscheidenden Niederschlag bildet. Beim Eindampfen des alkoholischen Filtrates erhält man dann das Chlorwasserstoffhydroxylamin NH^4OCl in Form von Krystallen, die bei 150° schmelzen und sich dabei in Stickstoff, Salzsäure, Wasser und Salmiak zersetzen. Vermischt man die Lösung des Chlorwasserstoffhydroxylamins mit Schwefelsäure, so erhält man die Verbindung des Hydroxylamins mit Schwefelsäure, die gleichfalls in Wasser löslich ist. Das Hydroxylamin bildet also, analog dem Ammoniak, verschiedene Salze, in welchen die Säuren sich gegenseitig ersetzen können. Wie beim Einwirken von Alkalien auf Ammoniaksalze Ammoniak

wie das Ammoniak, mit Säuren Salze, mit Salzsäure z. B. $NH^3(OH)Cl$, d. h. Salmiak, in welchem ein Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt ist. 2) Der engegengesetzte Fall ist der. wo das Aetzammon beim Ersatz seiner vier Wasserstoffe durch Sauerstoff: $NO^2(OH)$ oder NHO^3 (Salpetersäure) gibt, welche die höchste Oxydationsstufe des Stickstoffs darstellt [26]). Betrachten wir nun die Fälle der Substitution, die zwischen diesen beiden Extremen liegen, so erhalten wir die intermediären Oxydationsstufen des Stickstoffs. So z. B. ist

frei wird, so müsste sich eigentlich auch das Hydroxylamin aus seinen Salzen ausscheiden; vermischt man aber eine konzentrirte Lösung eines Hydroxylaminsalzes mit einer Alkalilösung, so zerfällt das sich hierbei ausscheidende Hydroxylamin in Stickstoff, Ammoniak und Wasser: $3NH^3O = N^2 + NH^3 + 3H^2O$ (wahrscheinlich bildet sich hierbei auch Stickoxydul). In verdünnten Lösungen geht die Reaktion nur sehr langsam vor sich. Eine geringe Menge von Hydroxylamin erhält man übrigens beim Zersetzen einer Lösung des schwefelsauren Salzes des Hydroxylamins durch Barythydrat; jedoch kann das Hydroxylamin auch aus dieser Lösung weder durch Erwärmen noch durch Verdunsten, ohne Zersetzung zu erleiden, ausgeschieden werden. Setzt man aber zu dieser Lösung eine Säure zu, so erhält man wieder Hydroxylamin-Salz. Aus wässrigen Lösungen fällt das Hydroxylamin, ebenso wie Ammoniak, die basischen Hydrate, während es die Oxyde des Kupfers, Silbers und andrer Metalle reduzirt. Das Hydroxylamin bildet sich ferner auch beim Einwirken von Zinn auf verdünnte Salpetersäure oder von Zink auf den Salpetersäureäthylester in Gegenwart von schwacher Salzsäure u. s. w. Die nahe Beziehung zwischen dem Hydroxylamin $NH^2(OH)$ und der salpetrigen Säure $NO(OH)$, die sich aus dem Substitutionsgesetze deutlich ergibt, tritt in den Fällen hervor, in welchen Reduktionsmittel auf Salze der salpetrigen Säure einwirken. Raschig z. B. schlug (1888) zur Darstellung des schwefelsauren Hydroxylamins die folgende Methode vor: in ein Gemisch der konzentrirten Lösungen äquivalenter Mengen von salpetrigsaurem Kalium KNO^2 und Aetzkali KHO leitet man, unter Abkühlung, einen Ueberschuss von Schwefligsäuregas und kocht dann die erhaltene Lösung längere Zeit hindurch; man erhält hierbei ein Gemisch der schwefelsauren Salze des Kaliums und des Hydroxylamins: $KNO^2 + KHO + 2SO^2 + 2H^2O = NH^2(OH)H^2SO^4 + K^2SO^4$. Die beiden Salze trennt man durch Krystallisation von einander.

Unter den Körpern, welche den Uebergang vom Ammoniak zu den Stickstoffoxyden bilden, sind die Untersalpetrigesäure und das Amid in Betracht zu ziehen (vgl. Anm. 67).

Die Salpetersäure entspricht dem Anhydride N^2O^5, das als das höchste salzbildende Oxyd des Stickstoffs anzusehen ist, ebenso wie beim Natrium das Oxyd Na^2O und dessen Hydrat $NaHO$, obwohl dieses Metall auch noch ein höheres Oxyd bildet; dieses letztere ist ein Hyperoxyd, das ebenso leicht Sauerstoff ausscheidet; wie das Wasserstoffhyperoxyd, nicht beim Glühen, wol aber beim Einwirken von Säuren. Nun entspricht aber auch der Salpetersäure ein Hyperoxyd, nämlich die **Uebersalpetersäure** (acide pernitrique). Die Zusammensetzung derselben ist nicht genau bekannt, kann aber aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Formel NHO^4 ausgedrückt werden, der das Anhydrid N^2O^7 entspricht. Die Uebersalpetersäure bildet sich beim Einwirken der stillen Entladung auf Gemische von Stickstoff und Sauerstoff, so dass wol in der Uebersalpetersäure der Sauerstoff theilweise in derselben Form vorhanden sein muss, wie im Ozone. Dargestellt wurde die Uebersalpetersäure von Hautefeuille, Chappuis und Berthelot; sie ist sehr unbeständig, zerfällt leicht unter Bildung von NO^2 und zeigt eine grosse Aehnlichkeit mit der Ueberschwefelsäure, die später beschrieben werden wird.

$N(OH)^3$ — orthosalpetrige Säure [27]), der die gewöhnliche (meta-) salpetrige Säure, $NO(OH)$ oder $NHO^2 = N(OH)^3 - H^2O$, und das Salpetrigsäureanhydrid, $N^2O^3 = 2N(OH)^3 - 3H^2O$, entspricht.

Ehe wir zu der Beschreibung der verschiedenen Oxydationsstufen des Stickstoffs übergehen, wollen wir an Beispielen zeigen, dass in vielen Fällen der Uebergang des Ammoniaks in die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, sogar bis zur Entstehung von Salpetersäure, und umgekehrt der Uebergang dieser Säure in Ammoniak direkt und mit grosser Leichtigkeit vor sich gehen. In der Natur treten die Erscheinungen in einer durch die verschiedensten Einflüsse komplizirten Form auf, das Gesetz bringt dieselben Verhältnisse in ihrer einfachsten Form zum Ausdruck. Das Wesen der wissenschaftlichen Erkentniss der Dinge besteht eben darin, den Zusammenhang zwischen der Einfachheit des Gesetzes und dem komplexen Charakter der realen Erscheinungen zu erfassen.

Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure lässt sich leicht darthun, wenn man ein Gemenge von Ammoniakgas und Luft über erhitzten Platinschwamm leitet. Dieser letztere befördert die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure, welche sich theilweise mit dem überschüssigen Ammoniak verbindet. Das im Kolben A (Fig. 78) sich entwickelnde Ammoniak, wird in der Woulf'schen Flasche C mit Luft gemischt, welche durch das aus dem Hahn *r* ausströmende Wasser aus dem Aspirator B verdrängt wird. Das Gemenge von Ammoniak und Luft gelangt darauf in das durch die Lampe L erhitzte und mit Platinschwamm gefüllte Rohr D, in welchem



Fig. 78. Oxydation von Ammoniak (das aus der in A befindlichen Lösung verdampft) unter der Einwirkung von Luft (die durch Wasser aus *B* verdrängt wird) und Platinschwamm zu Salpetersäure. 1/8.

27) Der Phosphor bildet eine dem Ammoniak NH^3 entsprechende Wasserstoffverbindung PH^3 (s. weiter unten) und die phosphorige Säure PH^3O^3, die der salpetrigen Säure analog ist; ebenso entspricht auch der Salpetersäure die Phosphorsäure oder richtiger Orthophosphorsäure PH^3O^4, die unter Wasserausscheidung in die Pyro- und Metaphosphorsäure übergehen kann. Der letzteren Säure kommt die Formel der Orthophosphorsäure minus eine Molekel Wasser zu: PHO^3, wonach also die Salpetersäure NHO^3 eigentlich als eine Metasäure anzusehen ist. Auch die salpetrige Säure NHO^2 ist, nach dieser Betrachtungsweise, eine Metasalpetrigsäure (d. h. eine Anhydrosäure), deren Orthosäure die Formel $NH^3O^3 = N(OH)^3$ entsprechen muss.

der Sauerstoff der Luft mit dem Ammoniak Wasser und Salpetersäure bildet; letztere löst sich mit dem überschüssigen Ammoniak im Wasser des Gefässes E und lässt sich in demselben mit Hilfe von Lakmuspapier nachweisen.

Der umgekehrte Uebergang der Salpetersäure in Ammoniak findet unter dem Einflusse von Wasserstoff im Entstehungsmomente statt [28]). So z. B. kann metallisches Aluminium, welches mit Aetznatron Wasserstoff entwickelt, die zu einem solchen Gemische (in Form eines salpetersauren Salzes, da die freie Säure das Alkali neutralisiren würde) zugesetzte Salpetersäure vollständig in Ammoniak überführen: $NHO^3 + 8H = NH^3 + 3H^2O$.

In den Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff haben wir ein schönes Beispiel für das Gesetz der multiplen Proportionen: dieselben enthalten auf je 14 Gewichtstheile Stickstoff — 8, 16, 24, 32 und 40 Gewthl. Sauerstoff, ihre Zusammensetzung lässt sich durch die folgenden Formeln ausdrücken:

N^2O Stickoxydul; Hydrat: NHO.
N^2O^2 Stickoxyd, NO.
N^2O^3 Salpetrigsäureanhydrid; Hydrat: NHO^2.
N^2O^4 Untersalpetersäureanhydrid, Stickstoffdioxyd, NO^2.
N^2O^5 Salpetersäureanhydrid; Hydrat: NHO^3.

Von diesen Verbindungen zeichnen sich durch besondere Beständigkeit aus [29]): das Stickoxydul, das Stickoxyd, das Stickstoffdioxyd

---

28) Bei der Oxydation durch Salpetersäure bemerkt man in vielen Fällen die Bildung von Ammoniak, so z. B. beim Einwirken auf Zinn, wenn die Salpetersäure in starker Verdünnung mit Wasser und in der Kälte einwirkt. Eine noch grössere Menge von Ammoniak NH^3 bildet sich, wenn gleichzeitig die Bedingungen zur Entwickelung von Wasserstoff vorhanden sind, z. B. beim Einwirken von Zink auf ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure.

29) Aus den thermochemischen Untersuchungen von Favre, Thomsen und insbesondere Berthelot ergibt sich, dass bei der Bildung der durch die Formeln ausgedrückten Mengen der Stickstoffoxyde, wenn als Ausgangsmaterial gasförmiger Stickstoff und gasförmiger Sauerstoff dienten und die entstehenden Produkte ebenfalls im gasförmigen Zustande erhalten wurden, folgende Wärmemengen in Tausenden Wärmeeinheiten (grossen Calorien) aufgenommen werden müssen (daher das Zeichen —):

N^2O		N^2O^2		N^2O^3		N^2O^4		N^2O^5
—21		—43		—22		—5		—1
	+22		+21		+17		+4	

In der letzten Zeile sind die Differenzen der Wärmemengen für je zwei nächstliegende Oxyde gegeben. Wenn z. B. N^2 oder 28 g. Stickstoff sich mit O oder 16 g. Sauerstoff verbinden, so werden 21000 Wärmeeinheiten aufgenommen d. h. eine Wärmemenge, die im Stande ist, 21000 g. Wasser um 1° C. zu erwärmen. Durch unmittelbare Beobachtung lassen sich die angeführten Zahlen natürlich nicht ermitteln, verbrennt man aber Kohle, Phosphor u. dgl. m. in Stickoxydul und in Sauerstoff und vergleicht die in beiden Fällen entwickelten Wärmemenge, so gibt die Differenz dieser Werthe (beim Verbrennen in N^2O wird mehr Wärme entwickelt) die Wärmetönung, welche der Bildung des Oxyduls aus seinen elementaren Bestand-

und die Salpetersäure, NHO^3. Die niederen Oxydationsstufen können, beim Zusammentreffen mit den höheren, intermediäre Oxyde geben: NO mit NO^2 gibt z. B. N^2O^3, und umgekehrt kann ein intermediäres Oxyd in ein höheres und ein niederes zerfallen, N^2O^4 z. B. gibt N^2O^3 und N^2O^5 oder, in Gegenwart von Wasser, deren Hydrate.

Wir haben schon gesehen, dass der Stickstoff unter gewissen Bedingungen sich mit Sauerstoff verbindet und dass das Ammoniak sich oxydirt. In diesen Fällen entstehen gewöhnlich verschiedene Oxydationsstufen des Stickstoffs, aber in Gegenwart von Wasser und eines Ueberschusses an Sauerstoff gehen sie schliesslich in Salpetersäure über. Aus dieser Säure, die dem höchsten Oxyde des Stickstoffs entspricht, können durch Reduktion die niederen Oxyde dargestellt werden, daher soll dieselbe zunächst betrachtet werden.

Die **Salpetersäure**, NHO^3, auch Scheidewasser genannt, findet sich in der Natur im freien Zustande nur in sehr geringen Mengen — in der Luft und im Regenwasser nach Gewittern — sie bleibt aber auch in der Luft nicht lange frei, sondern verbindet sich mit dem Ammoniak, das in Spuren ebenfalls stets in der Luft enthalten ist. Gelangt die Salpetersäure in den Erdboden, in fliessendes Wasser u. s. w., so trifft sie überall Basen (oder deren kohlensaure Salze) an, mit welchen sie salpetersaure Salze bildet. Wenn Ammoniak oder andere Stickstoffverbindungen sich im Erdboden oxydiren, so geschieht dies immer in Gegenwart von Basen, es entstehen daher salpetersaure Salze und keine freie Salpetersäure. Aus den angeführten Gründen findet sich die Salpetersäure in der Natur ausschliesslich in Form von Salzen, welche allgemein unter dem Namen von Salpetern (verdorben aus dem lateinischen sal nitri) bekannt sind. Das Kaliumsalz, KNO^3, ist der gewöhnliche Salpeter; das Natriumsalz, $NaNO^3$, der würfelförmige oder Chilisalpeter. Die Salpeter bilden sich, wenn stickstoffhaltige Substanzen in Gegenwart von Basen sich auf Kosten des Sauerstoffs der Luft oxydiren. Beispiele solcher Oxydationsprozesse sind in der Natur sehr verbreitet und es enthalten viele Bodenarten und kalkhaltigen Massen (z. B. Schutt von Bauten) mehr oder weniger bedeutende Mengen von Salpetern. Der Natriumsalpeter wird in Peru und Chili in grossen Mengen in natürlichem Zustande gefunden und dient in der Technik zur Darstellung der Salpetersäure und anderer

---

theilen entspricht. Wenn N^2O^2 sich mit O^2 zu N^2O^4 verbindet, wird, wie aus der Tabelle zu ersehen, Wärme entwickelt, und zwar 38 grosse Calorien oder: $NO+O=19$ Cal. Die in der Tabelle gegebenen Differenzen zeigen, dass die grösste Wärmeaufnahme bei der Bildung von Stickoxyd stattfindet, während die höheren Oxydationsstufen bei ihrer Entstehung aus demselben Wärme entwickeln. Wenn flüssige Salpetersäure NHO^3 in $N+O^3+H$ zerfiele, so würde dies einen Verbrauch von 41 Cal. verlangen, d. h. bei der Bildung der Salpetersäure aus den Gasen wird diese Wärmemenge frei. Es sei noch bemerkt, dass bei der Bildung von Ammoniak NH^3 aus den Gasen $N+H^3 = 12{,}2$ Cal. entwickelt werden.

Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs. *Die Salpe'ersäure wird aus dem Chilisalpeter durch Erhi'zen desselben mit Schwefelsäure gewonnen.* Der Wasserstoff der Schwefelsäure wechselt hierbei seine Stelle mit dem Natrium des Salpeters und es entstehen aus H^2SO^4 entweder saures, $NaHSO^4$, oder neutrales, Na^2SO^4, schwefelsaures Natrium und aus dem Salpeter — Salpetersäure, die in Dampfform entweicht. Die Reaktion lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken: 1) $NaNO^3 + H^2SO^4 = HNO^3 + NaHSO^4$, wenn das saure schwefelsaure Salz entsteht, und 2) $2NaNO^3 + H^2SO^4 = 2HNO^3 + + Na^2SO^4$, wenn das neutrale Salz sich bildet. Bei Ueberschuss an Schwefelsäure und schwachem Erhitzen, im Anfangsstadium der Reaktion, geht die Umsetzung nach der ersten Gleichung vor sich, zu Ende der Reaktion, bei weiterem Erhitzen und genügender Salpetermenge — nach der zweiten, denn das saure Salz $NaHSO^4$ wirkt selbst wie eine Säure (es enthält noch durch Metalle ersetzbaren H), nach der Gleichung $NaHSO^4 + NaNO^3 = Na^2SO^4 + HNO^3$.

Die Schwefelsäure verdrängt, wie man zu sagen pflegt, die Salpetersäure aus ihren Verbindungen mit Basen. Dieser Umstand könnte zu der Annahme führen, dass die Schwefelsäure einen bedeutenderen Grad von chemischer Verwandtschaft oder Energie besitze, als die Salpetersäure; wir werden aber weiter sehen, dass der Begriff des relativen Verwandtschaftsgrades von Säuren und Basen zu einander in vielen Fällen auf sehr schwankendem Boden steht; ein Maass der Verwandtschaft besitzen wir noch nicht und es ist daher richtiger, solange die beobachtete Erscheinung sich auf andere Weise erklären lässt, die Einführung dieses Begriffes gänzlich zu vermeiden. In dem uns beschäftigenden Falle lässt sich die Einwirkung der Schwefelsäure auf Salpeter vollkommen durch die Flüchtigkeit der entstehenden Salpetersäure erklären. Von allen an dieser Reaktion sich betheiligenden Körpern ist die Salpetersäure der einzige, welcher in den dampfförmigen Zustand übergehen kann; sie allein verflüchtigt sich, während die übrigen Körper nicht flüchtig oder, richtiger gesagt, sehr wenig flüchtig sind. Stellen wir uns nun vor, dass die Schwefelsäure nur eine unbedeutende Menge Salpetersäure aus dem salpetersauren Salz frei setzt, so genügt dies schon, um die gänzliche Zersetzung des Salzes zu erklären: die frei gewordene Salpetersäure entweicht beim Erhitzen in Dampfform, wird also aus dem Bereiche der Einwirkung entfernt; die freie Schwefelsäure kann nun eine neue geringe Menge Salpetersäure frei machen und es setzt sich dieser Prozess solange fort, bis die ganze Salpetersäure durch die vorhandene freie Schwefelsäure verdrängt ist. Diese Erklärung verlangt offenbar, dass bis zu Ende der Zersetzung ein (wenn auch geringer) Ueberschuss an freier Schwefelsäure vorhanden sei; in der That, nach der oben angeführten Gleichung müssen auf 85 Th. Chilisalpeter 98 Th.

Schwefelsäure angewandt werden; die Praxis lehrt aber, dass bei diesem Mengenverhältniss die Verdrängung der Salpetersäure durch die Schwefelsäure nicht zu Ende geht und dass ein Ueberschuss an letzterer nothwendig ist; das gewöhnlich angewandte Verhältniss ist 80 Th. Chilisalpeter auf 98 Th. Schwefelsäure. — Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Salpeter bildet sich also nichtflüchtiges schwefelsaures Salz und Salpetersäure, eine flüchtige Flüssigkeit, welche in den dampfförmigen Zustand übergeht und durch Abkühlen kondensirt werden kann. In kleinem Maasstabe wird die Zersetzung in einer Glasretorte mit gläserner Vorlage ausgeführt; im Grossen, in chemischen Fabriken, verfährt man wesentlich in derselben Weise, nur wird die Zersetzung in gusseisernen Retorten vorgenommen un- als Vorlage eind Reihe von thönere nen dreihalsigen Flaschen angewandt, wie in Fig. 79 dargestellt ist [30]).

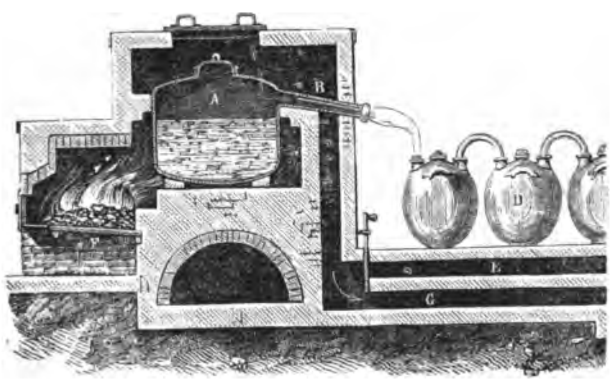


Fig. 79. Fabrikmässige Gewinnung von Salpetersäure. Die gusseiserne Retorte *A* ist in den Ofen *B* eingemauert. Die Flamme des Herdes *F* umgibt die Retorte, die Flammengase werden mittelst eines Schiebers in den Kanal *E* und von da nach *G* geleitet. In die Retorte wird Chilisalpeter und Schwefelsäure gebracht und der Deckel mit Lehm und Gyps aufgekittet. In dem Halse der Retorte befindet sich ein Thonrohr (damit die Salpetersäure das Eisen nicht angreift), ausserhalb des Ofens ist der Retortenhals mittelst eines gebogenen Glasrohrs mit einer Reihe thönerner Vorlagen *D* verbunden. In der ersten Vorlage sammelt sich schwefelsäurehaltige Salpetersäure, in der zweiten reine, in der dritten chlorwasserstoffhaltige und in der vierten — stickstoffdioxydhaltige. In die letzte Vorlage wird Wasser gegossen, um die nicht kondensirten Dämpfe zu absorbiren. $^1/_{50}$.

30) Es muss bemerkt werden, dass Schwefelsäure, wenigstens konzentrirte (60° Baumé) Gusseisen schwer angreift, so dass sie in gusseisernen Gefässen erhitzt werden kann. Eine geringe Einwirkung auf das Gusseisen zeigen indessen sowol Schwefelsäure als auch Salpetersäure, und die Salpetersäure wird daher immer einen geringen Gehalt an Eisen haben. In der Technik wird der billige Natronsalpeter angewandt, im Laboratorium gebraucht man Kalisalpeter, welcher reiner dargestellt werden kann und beim Erhitzen mit Schwefelsäure nicht so stark schäumt, wie Natronsalpeter. Bei der Einwirkung von überschüssiger Schwefelsäure auf Salpeter und Salpetersäure wird letztere zum Theil zu niederen Stickstoffoxyden zersetzt und dieselben lösen sich dann in der Salpetersäure auf. Ein Theil der Schwefelsäure selbst wird von den Salpetersäuredämpfen in zerstäubtem Zustande mit fortgerissen und die käufliche Salpetersäure enthält daher Schwefelsäure. Sie enthält ferner Chlorwasserstoff, da der Salpeter gewöhnlich Chlornatrium enthält, und dieses Salz mit Schwefelsäure Chlorwasserstoff gibt. Die fabrikmässig dargestellte Salpetersäure endlich enthält mehr Wasser, als dem Hydrate HNO^3 entspricht, da in die Vorlagen zur Beschleunigung der Kondensation Wasser gegossen wird. Uebrigens zersetzt sich eine Säure von der Zusammensetzung HNO^3 leicht unter Bildung von Sauerstoff und niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs. Dem-

Die Salpetersäure erhält man immer in wasserhaltigem Zustande. Von dem Hydratwasser abgesehen, gelingt es nur mit grosser Schwierigkeit aus der Salpetersäure alles Wasser auszutreiben, ohne dass ein Theil der Säure selbst unter Bildung von niederen Stickstoffoxyden zersetzt werde. Wenn kein Ueberschuss an Wasser vorhanden, so ist die Salpetersäure sehr unbeständig; sie zersetzt sich theilweise schon bei schneller Destillation in Wasser, Sauerstoff und niedere Stickstoffoxyde, die zusammen mit dem Wasser in der Salpetersäure gelöst bleiben. Man muss daher, um reines Salpetersäurehydrat HNO^3 zu erhalten, mit grösster Vorsicht verfahren, indem man ein Gemenge der auf oben beschriebene Weise aus Salpeter dargestellten Säure mit Schwefelsäure, welche wasserentziehend wirkt, bei möglichst niedriger Temperatur wieder destillirt, wobei man die Retorte mit dem Gemisch vorsichtig auf einem Wasser- oder Oelbad erhitzt. In der ersten Fraktion des Destillates geht dann eine Salpetersäure über, welche bei 15° das spezifische Gewicht 1,526 besitzt, bei 86° siedet und bei 50° erstarrt. Dieses normale Hydrat NHO^3, welches den Salzen der Salpetersäure NMO^3 entspricht, ist beim Erwärmen sehr unbeständig. Die mit Wasser verdünnte Salpetersäure besitzt eine höhere Siedetemperatur nicht nur im Vergleich mit dem normalen Hydrat, sondern auch mit Wasser. Bei der Destillation derselben geht daher zunächst reines Wasser über, bis die Temperatur in den Dämpfen 121° erreicht. Bei dieser

---

nach enthält die käufliche Salpetersäure viele Beimengungen; ihr spezifisches Gewicht beträgt gewöhnlich 1,33 (36° Baumé), entsprechend einem Gehalte von 53% reiner Salpetersäure. In den Apotheken und Laboratorien wird gewöhnlich eine Säure von 1,2 spez Gew., bestehend aus 1/3 reiner Salpetersäure und 2/3 Wasser gebraucht. Um die käufliche Säure zu reinigen wird häufig folgende Methode angewandt: man versetzt dieselbe zunächst mit salpetersaurem Blei, welches mit der freien Schwefelsäure und dem Chlorwasserstoff nicht flüchtige, schwerlösliche, in Form von Niederschlägen sich ausscheidende Verbindungen gibt und dabei freie Salpetersäure ausscheidet: z. B. $Pb(NO^3)^2+2HCl = PbCl^2+2HNO^3$. Setzt man nun zur Säure eine Losung von chromsaurem Kalium, so wird aus der Chromsäure Sauerstoff entwickelt, der im Entstehungsmomente die niederen Stickstoffoxyde zu Salpetersäure oxydirt. Wird die so behandelte Säure sehr vorsichtig destillirt und nur die mittlere Fraktion aufgefangen (da die erste noch einen Theil des Chlorwasserstoffs enthält), so erhält man ganz reine, ausser Wasser keine Beimengungen enthaltende Salpetersäure. Eine solche Säure darf weder mit Chlorbaryumlosung, noch mit einer Lösung von salpetersaurem Silber Fällungen geben (ein Niederschlag würde im ersteren Falle auf Schwefelsäure, im letzteren auf Chlorwasserstoff hindeuten) und darf nach dem Verdünnen in Jodkalium haltigem Stärkekleister keine Färbung hervorrufen (widrigenfalls enthält sie andere Stickstoffoxyde). Am einfachsten lassen sich die Stickstoffoxyde aus roher Salpetersäure dadurch entfernen, dass man dieselbe einige Zeit mit einer geringen Menge Kohle kocht; die Kohle wird von der Salpetersäure zu Kohlensäuregas oxydirt, dieses entweicht und reisst N^2O^3, NO^2 u. a. flüchtige Körper mit sich fort. Destillirt man darauf die Salpetersäure, so erhält man sie rein. Die in der Salpetersäure gelösten niederen Stickstoffoxyde lassen sich auch mittelst Durchleiten von Luft entfernen.

letzteren Temperatur destillirt eine Verbindung von Salpetersäure mit Wasser über, welche etwa 70 pCt normales Salpetersäurehydrat enthält[31]) und bei 15° das spezifische Gewicht 1,440 besitzt. Enthält die Salpetersäurelösung weniger als 25 pCt Wasser, so dass ihr spezifisches Gewicht mehr als 1,44 beträgt, so raucht sie an der Luft, indem sich HNO^3 verflüchtigt und mit den Wasserdämpfen der Luft das oben erwähnte Hydrat gibt, dessen Dampftension geringer, als die des Wassers ist. Solche Lösungen sind unter dem Namen *rauchende Salpetersäure* bekannt. Bei der Destillation dieser Säure geht zuerst das Monohydrat HNO^3 über[32]) und es hinterbleibt das bei 121° siedende Hydrat, welches man demnach sowol aus verdünnteren, als auch aus konzentrirteren Salpetersäurelösungen erhält. Die rauchende Salpetersäure verliert leicht einen Theil ihres Sauerstoffs, nicht nur unter dem Einfluss von organischen Beimengungen der Luft, sondern auch schon beim Erhitzen für sich allein; es entste-

---

31) Dalton, Smith, Bineau haben für das konstant siedende Hydrat der Salpetersäure (s. Kap. I, Anm. 60) die Zusammensetzung $2HNO^3 3H^2O$, gefunden, Roscoe wies aber nach, dass die Zusammensetzung desselben mit dem Druck und der Temperatur, bei welchen die Destillation vor sich geht, wechselt. So z. B. enthält bei 1 Atm. Druck das konstant siedende Hydrat 68,6%, bei $^1/_{10}$ Atm. dagegen 66,8% reine Salpetersäure. Nach dem oben (l. c.) in Betreff der Salzsäurelösungen Gesagten und nach den Aenderungen der Dichte, glaube ich annehmen zu dürfen, dass die relativ grosse Abnahme der Dampftension durch die Bildung des Hydrates $HNO^3 2H^2O$ (mit 63,6% Salpetersäure) bedingt wird. Dieses Hydrat kann als $N(OH)^5$ aufgefasst werden, d. h. $NH^4(OH)$, in welchem aller Wasserstoff durch Hydroxylgruppen ersetzt ist. Die konstante Siedetemperatur wäre sonach die Zersetzungstemperatur dieses Hydrates.

Ausser diesem Hydrat, muss auf Grund der Dichteänderungen (s. meine Kap. I. Anm. 29 zitirte Arbeit) wenigstens noch eines angenommen werden: $HNO^3 5H^2O$ (mit 41,2% HNO^3). Vom reinen Wasser ($p = o$) bis zur Entstehung dieses Hydrates lässt sich die Dichte der Lösungen bei 15° durch die Formel: $s = 9992 + 57,4\ p + 0,16\ p^2$ ausdrücken, wenn die Dichte des Wassers bei 4° = 10000 ist. So z. B. ist für $p = 30\%$, $s = 1,186$. In konzentrirteren Lösungen muss die Anwesenheit wenigstens des erst erwähnten Hydrates $HNO^3 2H^2O$ angenommen werden; bis zur Bildung desselben ist $s = 9570 + 84,18\ p - 0,240\ p^2$; möglicherweise (die Dichtebestimmungen sind nicht genug übereinstimmend, um einen positiven Schluss zu ziehen) entsteht auch ein Hydrat $HNO^3 3H^2O$, auf dessen Existenz der Umstand hinweist, dass viele Nitrate (Al, Mg, Co u. a.) mit einem solchen Gehalt an Krystallisationswasser erhalten werden. Von $HNO^3 2H^2O$ bis HNO^3 wird die Dichte der Lösungen (bei 15°) durch $s = 10652 + 62,08\ p - 0\ 160\ p^2$ ausgedrückt. Die Existenz des Pentahydrats, $N(OH)^5$, hat Berthelot auf Grund der thermochemischen Daten erkannt; die beim Mischen von HNO^3 und H^2O entwickelte Wärmemenge erleidet in der Nähe dieses Mengenverhältnisses eine plötzliche Veränderung. Das Pentahydrat erstarrt bei etwa 19°. Sehr wahrscheinlich wird ein genaueres Studium der Reaktionen der wässrigen Salpetersäure diesen Hydraten entsprechende Veränderungen in der Art und Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufs erkennen lassen.

32) Das normale Hydrat HNO^3, welches den gewohnlichen Salzen der Salpetersäure entspricht, kann Monohydrat genannt werden, da das Anhydrid N^2O^5 mit einer Molekel H^2O dieses Hydrat bildet. Das Hydrat $HNO^3 2H^2O$ ist in diesem Sinne ein Pentahydrat.

hen niedere Stickstoffoxyde, die sich in der Säure lösen und ihr eine *rothbraune Färbung* [33]) verleihen.

Die Salpetersäure ist ein **Säurehydrat**, sie besitzt daher die Fähigkeit in doppelte Umsetzungen mit Basen, deren Hydraten und Salzen einzutreten. In allen diesen Fällen entstehen salpetersaure Salze (Nitrate). Die Basen oder ihre Hydrate geben mit Salpetersäure Wasser und salpetersaures Salz: z. B. $KHO + HNO^3 = KNO^3 + H^2O$ oder $CaO + 2NHO^3 = Ca(NO^3)^2 + H^2O$. Viele Nitrate sind, wie schon erwähnt, unter dem Namen von Salpetern bekannt [34]). Die Zusammensetzung der gewöhnlichen Salze der Salpetersäure lässt sich durch die allgemeine Formel $M(NO^3)^n$ ausdrücken, wobei M das Metall bezeichnet, welches den Wasserstoff in einer oder mehreren (*n*) Salpetersäuremolekeln ersetzt, weil, wie wir weiter unten sehen werden, die Atome M der Metalle entweder einem (K, Na, Ag) oder zwei (Ca, Mg, Ba) oder drei (Al, In) oder überhaupt *n* Wasserstoffatomen äquivalent sind. **Die Salze der Salpetersäure** sind dadurch charakterisirt, dass sie **alle in Wasser löslich** sind [35]). Infolge

33) In den Laboratorien und der Technik wird häufig eine **rothe rauchende Salpetersäure** gebraucht, d. h. normale Salpetersäure, HNO^3, welche niedere Stickstoffoxyde in Lösung enthält. Diese Säure erhält man bei Zersetzung von Salpeter durch die Hälfte der äquivalenten Menge konzentrirter Schwefelsäure oder durch Destillation von Salpetersäure mit überschüssiger Schwefelsäure. Es wird hierbei zunächst normale Salpetersäure gebildet, die sich aber theilweise in Sauerstoff und niedere Stickstoffoxyde zersetzt, wobei letztere in der Säure sich lösen und ihr gewöhnlich eine gelbbraune oder röthliche Färbung verleihen. Eine solche Säure raucht an der Luft, indem sie aus derselben Feuchtigkeit anzieht und ein schwerer flüchtiges Hydrat bildet. Wird in rothbraune, rauchende Salpetersäure, besonders unter Erwärmen, Kohlensäuregas längere Zeit eingeleitet, so reisst dasselbe die Stickstoffoxyde mit sich fort und hinterlässt farblose, diese Oxyde nicht mehr enthaltende Salpetersäure. Bei der Gewinnung von rother Salpetersäure muss die Vorlage stark gekühlt werden, da die Salpetersäure nur in der Kälte grössere Mengen von Stickstoffoxyden auflöst. Konzentrirte rothe, rauchende Salpetersäure besitzt bei 20° das spezifische Gewicht 1,56 und einen starken erstickenden Geruch nach Stickstoffoxyden. Beim Vermischen dieser Säure mit Wasser erscheinen zunächst grüne und blaue Färbungen und erst bei einem Ueberschuss von Wasser wird die Flüssigkeit farblos. Diese Erscheinung wird dadurch bewirkt, dass die Stickstoffoxyde in Gegenwart von Wasser und Salpetersäure verändert werden und dabei gefärbte Lösungen geben.

Die rothe rauchende Salpetersäure (oder ein Gemisch derselben mit Schwefelsäure) äussert in vielen Fällen eine sehr intensive Wirkung, die unter Umständen von der reinen Salpetersäure wesentlich abweicht. So z. B. bedeckt sich Eisen in derselben mit einer Schicht von Oxyden und verliert die Eigenschaft sich in Säuren zu lösen, es wird «passiv». Chromsäure (und dichromsaures Kalium) gibt mit ihr Chromoxyd, d. h. sie wird durch die in der rothen Säure enthaltenen und zu HNO^3 oxydirbaren, niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs reduzirt. Uebrigens wirken sowol die rothe, als auch die farblose Salpetersäure gewöhnlich stark oxydirend.

34) Bei der Einwirkung von Salpetersäure (insbesondere der starken) auf Metalle, selbst auf diejenigen, welche mit anderen Säuren Wasserstoff entwickeln, erhält man letzteren nicht, da er im Entstehungsmoment die Salpetersäure reduzirt und, wie wir später sehen werden, in niedere Stickstoffoxyde umwandelt.

35) Einige basische Salze der Salpetersäure sind jedoch in Wasser unlöslich

der allen Salzen eigenen Fähigkeit in doppelte Umsetzungen einzutreten und der Flüchtigkeit der Salpetersäure, geben die Nitrate, wie der Natronsalpeter, beim Erhitzen mit Schwefelsäure — freie Salpetersäure. Wie die Salpetersäure selbst, scheiden auch ihre Salze beim Erhitzen Sauerstoff aus und wirken daher oxydirend: mit glühender Kohle z. B. verpuffen sie, indem die Kohle auf Kosten des im Nitrat enthaltenen Sauerstoffs zu gasförmigen Produkten verbrennt [36]).

Die Salpetersäure tritt übrigens auch vielfach in doppelte Umsetzungen mit solchen Kohlenwasserstoffverbindungen ein, die keinen basischen Charakter besitzen und mit anderen Säuren nicht reagiren. In solchen Fällen entsteht ebenfalls Wasser und ein neuer Körper, eine **Nitroverbindnng** (vom lateinischen *nitrum* — Salpeter). Diese Nitroverbindungen besitzen denselben Charakter, wie die ursprüngliche Substanz, aus welcher sie entstanden sind; aus indifferenten Kohlenwasserstoffverbindungen entstehen indifferente, aus Säuren — saure Nitrokörper. Wird z. B. Benzol, C^6H^6, ein flüssiger Kohlenwasserstoff von schwachem, aromatischem Geruch, der bei 80° siedet und leichter als Wasser ist, mit Salpetersäure behandelt, so entsteht nach der Gleichung: $C^6H^6 + NHO^3 = H^2O$

(z. B. das basische salpetersaure Wismuth); dagegen sind die neutralen Nitrate alle löslich. Dieser Umstand ist in der Hinsicht bemerkenswerth, dass fast alle gewöhnlichen Säuren mit dem einen oder anderen Metall unlösliche Salze geben: die Schwefelsäure z. B. mit Ba und Pb, die Salzsäure mit Ag u. a. Die neutralen Salze der Essigsäure und einiger anderen Säuren sind alle in Wasser löslich.

36) **Das salpetersaure Ammonium** oder Ammoniumnitrat, NH^4NO^3, lässt sich leicht darstllen, wenn man zu Salpetersäure eine wässerige Lösung von Ammoniak oder kohlensaurem Ammonium bis zur neutralen Reaktion zusetzt. Beim Verdampfen der Lösung erhält man dann die wasserfreien Krystalle des Salzes. Das salpetersaure Ammonium krystallisirt in Prismen, ähnlich dem gewöhnlichen (Kali —) Salpeter und besitzt einen erfrischenden Geschmack. 100 Th. Wasser lösen bei $t°$ dem Gewichte nach $54 + 0.61t$ Th. Salz; dasselbe ist auch in Weingeist löslich, schmilzt bei 160° und zersetzt sich bei 180° zu Wasser und Stickoxydul: $NH^4NO^3 = 2H^2 + N^2O$. Wird salpetersaures Ammonium mit Schwefelsäure bis nahe zur Siedetemperatur des Wassers erhitzt so bildet sich Salpetersäure und in der Lösung bleibt schwefelsaures Ammonium zurück, wird aber stärker — bis 160° erhitzt, so entsteht Stickoxydul. Im ersteren Falle entzieht die Schwefelsäure dem Salze Ammoniak, im letzteren — Wasser. Das salpetersaure Ammonium wird in der Praxis zur künstlichen Kälteerzeugung benutzt, da es beim Losen in Wasser eine bedeutende Temperaturerniedrigung bewirkt. Am besten nimmt man zu diesem Zwecke gleiche Gewichtsmengen Wasser und salpetersaures Ammonium; das Salz wird zuerst zu Pulver zerrieben und rasch mit Wasser gemischt; die Temperatur fällt von + 15° auf — 10°, so dass Wasser in diesem Gemisch gefriert.

Das salpetersaure Ammonium absorbirt Ammoniakgas und bildet mit demselben unbeständige Verbindungen, welche mit den Krystallhydraten Aehnlichkeit besitzen. Bei —10° entsteht die Verbindung $NH^4NO^32NH^3$ — eine Flüssigkeit von 1,50 spez. Gew., die beim Erwärmen Ammoniak abgibt. Bei + 28° entsteht ein fester Körper $NH^4NO^3NH^3$, der beim Erhitzen, besonders wenn er gelöst ist, ebenfalls sein Ammoniak ausscheidet.

+ $C^6H^5NO^2$, — Nitrobenzol, ein bei 210° siedender Körper, von Bittermandelgeruch, der schwerer als Wasser ist und in der Technik in grossen Mengen zur Darstellung von Anilin und Anilinfarben angewandt wird [37]). Die Nitrokörper enthalten gleichzeitig sowol brennbare Elemente (Wasserstoff und Kohlenstoff), als auch Sauerstoff, der im Salpetersäurereste (der Nitrogruppe) NO^2 locker an Stickstoff gebunden ist, sie zersetzen sich daher beim Entzünden oder auch schon durch Stoss unter Explosion, welche durch den Druck

---

37) Ein anderes Beispiel bietet uns die Einwirkung der Salpetersäure auf Cellulose oder Zellstoff $C^6H^{10}O^5$. Aus dieser Verbindung bestehen die äusseren Membranen aller Pflanzenzellen; in fast reinem Zustande ist sie in der Baumwolle, der Papiermasse, der Leinwand u. s. w. enthalten. Mit Salpetersäure gibt die Cellulose Wasser und Nitrocellulose. Letztere behält das ursprüngliche Aussehen der Baumwolle, zeigt aber ganz andere Eigenschaften: durch Stoss explodirt sie, wird durch den Funken sehr leicht entzündet und verhält sich ganz wie Schiesspulver; daher die Bezeichnung der Nitrocellulose als Schiessbaumwolle oder Pyroxylin. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel: $C^6H^7N^3O^{11} = C^6H^{10}O^5 + 3NHO^3 - 3H^2O$ ausgedrückt. Lässt man die Salpetersäure nur bis zu einer gewissen Grenze auf die Baumwolle einwirken, so geht eine geringere Anzahl von NO^2-Gruppen in die Nitrocellulose ein und die Verbindung ist zwar entflammbar, verbrennt aber ohne Explosion. Eine Lösung dieser Substanz in einem Gemisch von Aether und Weingeist heisst **Collodium**; dasselbe bildet eine dickflüssige Masse, die auf eine Oberfläche ausgegossen nach dem Verdampfen des Aethers und Weingeistes als amorphe, durchsichtige, in Wasser unlösliche Membran zurückbleibt. Die Collodiumlösung wird in der chirurgischen Praxis zum Bedecken von Wunden und in der Photographie zum Ueberziehen von Glasplatten mit einer die nöthigen Reagenzien aufnehmenden Membran gebraucht.

Die Fähigkeit der Nitrocellulose, des (im Dynamit enthaltenen) Nitroglycerins u. a. Nitroverbindungen mit Explosion zu verbrennen, ist auf dieselben Ursache zurückzuführen, wie die Verpuffung oder Explosion eines Gemisches von Salpeter und Kohle; in allen diesen Fällen wird der in der Verbindung befindliche Salpetersäurerest zersetzt: der Sauerstoff oxydirt den Kohlenstoff und der Stickstoff wird frei: es entsteht also aus den ursprünglichen festen Körpern plötzlich eine grosse Menge Gas — Stickstoff und Oxyde des Kohlenstoffs. Die gasförmigen Produkte besitzen ein viel grösseres Volum, als die ursprüngliche Substanz, sie üben daher bei ihrer Ausdehnung einen starken Druck aus und bewirken die Explosion. Da die Nitrokörper unter Wärmeentwickelung explodiren (sich also nicht, wie gewöhnlich, unter Aufnahme, sondern unter Abgabe von Wärme zersetzen), so bieten sie gewissermaassen eine Aufspeicherung von Energie dar; die in ihnen enthaltenen Elemente befinden sich in einem Zustande von besonders energischer Bewegung, als deren Träger die in allen Nitroverbindungen enthaltene Gruppe NO^2 anzusehen ist. Diese Gruppe ist wenig beständig wie alle Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, die, wie wir sehen werden, sich leicht zersetzen und bei deren Entstehung Wärme aufgenommen wird (Anm. 29). Andererseits sind die Nitroverbindungen von Interesse, da sie einen Beweis dafür liefern, dass die Elemente und Gruppen, aus denen sich Verbindungen zusammensetzen, in den Molekeln von einander getrennt sind: es bedarf eines Schlages einer Erschütterung oder einer entsprechenden Temperaturerhöhung, um die brennbaren Elemente C und H mit der Gruppe NO^2 in Berührung zu bringen und die Umlagerung der Elemente zu neuen Verbindungen hervorzurufen.

Was die Zusammensetzung der Nitroverbindungen anbetrifft, so ist in ihnen an Stelle des Wasserstoffs der ursprünglichen Substanzen aus der Salpetersäure die

der entstehenden Gase und Dämpfe: Stickstoff, Kohlensäuregas und Wasserdampf — bedingt wird. Bei der Explosion von Nitrokörpern wird, wie bei der Verbrennung von Schiesspulver oder Knallgas, viel Wärme entwickelt und die Explosionskraft ist sehr bedeutend, nicht nur weil die aus einem festen oder flüssigen, wenig Raum einnehmenden Körper entstehenden Gase und Dämpfe ihr normales Volum einzunehmen streben, sondern auch noch dadurch, dass die hohe Verbrennungstemperatur eine Ausdehnung derselben über dieses Volum hinaus bewirkt [38]).

Die selbstständige Verbrennung der Nitrokörper, sowie die durch

---

Gruppe NO^2 getreten. Dieselbe Substitution findet bei dem Uebergange von basischen Hydraten in salpetersaure Salze statt. Die verschiedenen Substitutionen durch Salpetersäure, d. h. die Bildung von Nitrokörpern und Nitraten, können also dahin zusammengefasst werden, dass bei denselben an Stelle von Wasserstoff der **Salpetersäurerest** NO^2 tritt, wie nachfolgende Tabelle zeigt:

Aetzkali:	KHO
Salpeter:	$K(NO^2)O$
Kalkhydrat:	CaH^2O^2
Calciumnitrat:	$Ca(NO^2)^2O^2$
Glycerin:	$C^3H^5H^3O^3$
Nitroglycerin:	$C^3H^5(NO^2)^3O^3$
Phenol:	C^6H^5OH
Pikrinsäure:	$C^6H^2(NO^2)^3OH$ u. s. w.

Der Unterschied zwischen den salpetersauren Salzen und den Nitroverbindungen besteht darin, dass aus ersteren durch Schwefelsäure sich leicht Salpetersäure ausscheiden lässt (durch doppelte Umsetzung), während aus wahren Nitroverbindungen z. B. Nitrobenzol $C^6H^5(NO^2)$, die Salpetersäure durch Schwefelsäure nicht verdrängt wird. Die Nitroverbindungen werden ausschliesslich von Kohlenstoffverbindungen gebildet und werden daher mit diesen in der organischen Chemie beschrieben.

Die Gruppe NO^2 der Nitrokörper geht in vielen Fällen (ähnlich den übrigen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs) in den Ammoniakrest, die Gruppe NH^2, über. Es wird dies durch Reduktionsmittel, welche Wasserstoff ausscheiden, bewirkt: $KNO^2 + 6H = RNH^2 + 2H^2O$. Zinin erhielt auf diese Weise durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff aus dem Nitrobenzol $C^6H^5NO^2$ das Anilin $C^6H^5NH^2$.

Nimmt man die Existenz der Gruppe NO^2, die Wasserstoff in verschiedenen Verbindungen ersetzt, an, so kann auch die Salpetersäure als Wasser betrachtet werden, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs durch den Salpetersäurerest ersetzt ist. In diesem Sinne ist die Salpetersäure Nitrowasser $(NO^2)HO$, ihr Anhydrid — Dinitrowasser $(NO^2)^2O$ und die salpetrige Säure Nitrowasserstoff NO^2H. Der Salpetersäurerest ist in der Salpetersäure mit dem Wasserrest ebenso verbunden, wie im Nitrobenzol mit dem Benzolrest.

Es ist hier noch zu bemerken, dass in den salpetersauren Salzen auch die Gruppe NO^3 angenommen werden kann, da diese Salze die Zusammensetzung $M(NO^3)^n$, wie die Chlormetalle MCl^r haben. Die Gruppe NO^3 bildet aber ausser den Nitraten keine Verbindungen, sie muss daher als Hydroxyl HO, in welchem H durch NO^2 ersetzt ist, betrachtet werden.

38) In der Technik und dem Kriegswesen haben die Nitroverbindungen eine grosse Bedeutung erhalten. Näheres über dieselben findet man in speziellen Werken; in unserer Literatur nehmen die Arbeiten von Schuljatschenko und Tscheltzow eine ehrenvolle Stellung ein. Eine wichtige, historische Rolle spielen auf diesem Gebiet die experimentellen und theoretischen Forschungen von Berthelot.

Salpeter bewirkten Verbrennungen (z. B. im Pulver) finden ihre Erklärung in der lockeren Bindung des Sauerstoffs mit dem Stickstoff in der Salpetersäure, wie auch in allen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs. Beim Durchleiten von Salpetersäuredämpfen durch ein selbst schwach erhitztes Glasrohr bemerkt man die Bildung dunkelbrauner Dämpfe von niederen Stickstoffoxyden und es entsteht freier Sauerstoff: $2NHO^3 = H^2O + 2NO^2 + O$. Bei Weissgluth ist die Zersetzung vollständig: $2NHO^3 = H^2O + N^2 + O^5$. Dadurch erklärt es sich, dass die Salpetersäure ihren Sauerstoff an oxydirbare Substanzen abgeben kann[39]) und als Oxydationsmittel wirkt.

39) Beim Leiten von Salpetersäuredämpfen über metallisches Kupfer, welches stark geglüht wird, lässt sich die Salpetersäure vollständig zersetzen, da die zunächst entstehenden Stickstoffoxyde ihren Sauerstoff dem glühenden Kupfer abgeben,

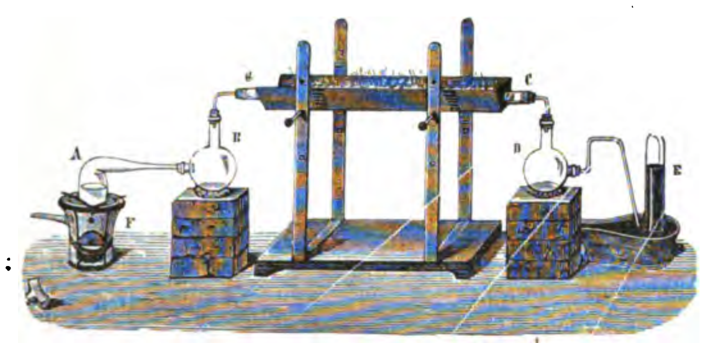


Fig. 80. Methode der Zersetzung und Analyse von Stickstoffdioxyd (auch bei anderen Stickstoffoxyden anwendbar). In *A* wird NO^2 aus salpetersaurem Blei gewonnen, in *B* kondensirt sich Salpetersäure u. a. wenig flüchtige Producte. Das Rohr *CC* enthält Kupfer und wird erhitzt. In *D* kondensiren sich unzersetzte flüchtige Produkte (wenn sich solche bilden sollten). Das Auftreten brauner Dämpfe in diesem Gefäss deutet auf eine unvollständige Zersetzung hin. In *E* wird das Stickstoffgas gesammelt. 1/20.

und man nur Stickstoff und Wasser erhält. Mit Hilfe dieser Methode lässt sich die Zusammensetzung sowol der Salpetersäure, als auch aller übrigen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs bestimmen. Wird der entstandene freie Stickstoff gesammelt, so kann aus seinem Volumen das Gewicht und demnach auch der Gehalt an Stickstoff in dem ursprünglichen Oxyd bestimmt werden. Die Gewichtszunahme des Kupfers ergibt den Gehalt an Sauerstoff. Die Zersetzung des Salpetersäure lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken: $2HNO^3 + 5Cu = H^2O + N^2 + 5CuO$. Dieser Zersetzung muss die Bildung von salpetersaurem Kupfer $Cu(NO^3)^2$ vorausgehen, da das Kupferoxyd mit Salpetersäure dieses Salz liefert; dasselbe ist aber sehr unbeständig und gibt beim Glühen Sauerstoff und Stickstoffoxyde ab. Beim Durchleiten eines Gemenges von Salpetersäuredämpfen und Wasserstoffgas durch ein glühendes Rohr findet ebenfalls vollständige Zersetzung der Salpetersäure statt, der Wasserstoff wird oxydirt und freier Stickstoff ausgeschieden. Metallisches Natrium zersetzt beim Glühen die Stickstoffoxyde, entzieht denselben



Fig. 81. Zersetzung von Stickstoffoxydul durch metallisches Natrium.

Wie wir gesehen haben, verbrennt Kohle in Salpetersäure; durch Phosphor, Schwefel. Jod und die meisten Metalle wird die Salpetersäure ebenfalls zersetzt, von einigen beim Erhitzen, von andern schon bei gewöhnlicher Temperatur; sie wird hierbei zu niederen Stickstoffoxyden reduzirt, während der mit ihr reagirende Körper oxydirt wird. Nur wenige Metalle, wie Gold und Platin, wirken auf die Salpetersäure nicht ein; die Mehrzahl der übrigen zersetzen sie, gehen in Oxyd über, welches, wenn es basischen Charakter besitzt, mit einer neuen Menge Salpetersäure sich umsetzt; es entstehen daher meist nicht Oxyde, sondern salpetersaure Salze, neben niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs. Die entstehenden Nitrate lösen sich und man sagt daher, dass die Salpetersäure die meisten Metalle *auflöst*, angreift oder ätzt [40]). Als *Auflösung* der Metalle in Säuren wird also ein Prozess bezeichnet, der eine tiefer gehende chemische Veränderung der reagirenden Stoffe bewirkt, als die einfache Lösung. Diejenigen Metalle, deren Oxyde sich mit Salpetersäure nicht verbinden, geben bei der Einwirkung dieser Säure das Oxyd selbst; so wirkt z. B. Zinn auf Salpetersäure, es entsteht das Hydrat SnH^2O^3 in Form eines weissen Pulvers: $Sn + 4HNO^3 = H^2SnO^3 + 4NO^2 + H^2O$. Neben dem Zinndioxyd bildet sich Stickstoffdioxyd. Silber entzieht der Salpetersäure mehr Sauerstoff und verwandelt sie zum grössten Theil in Salpetrigsäureanhydrid: $4Ag + 6HNO^3 = 4AgNO^3 + N^2O^3 + 3H^2O$. Bei der Einwirkung von Kupfer geht die Reaktion noch weiter und es entsteht Stickoxyd, NO, ein farbloses Gas; bei der Einwirkung von Zink endlich gibt die Salpetersäure eine weitere Menge ihres Sauerstoffs ab und wird zu Stickoxydul reduzirt: $4Zn + 10HNO^3 = 4Zn(NO^3)^2 + N^2O + 5H^2O$ [41]).

---

ihren gesammten Sauerstoff und kann daher ebenfalls zur Analyse dieser Oxyde benutzt werden.

40) Hierauf beruht die Anwendung der Salpetersäure beim Graviren auf Kupfer und Stahl. Das Metall wird mit einer Schicht einer harzigen Masse bedeckt, auf welche die Säure nicht einwirkt, und nachdem die Harzschicht an den zu ätzenden Stellen mit einer Gravirnadel entfernt worden ist, mit Salpetersäure begossen. Die vom Harze geschützten Stellen bleiben unverändert, während an den entblössten das Kupfer von der Salpetersäure angegriffen wird, so dass die betreffenden Stellen vertieft erscheinen. Auf diese Weise werden die Platten zu den «eau forte» genannten Kupferstichen hergestellt.

41) Die Aufstellung von Reaktionsgleichungen, namentlich von so komplizirten, wie die oben im Text angeführten, scheint dem Anfänger meist schwieriger, als sie in Wirklichkeit ist. Wenn nur die Produkte einer Reaktion und die reagirenden Körper bekannt sind, so lässt sie auch die Gleichung der Reaktion leicht finden. Soll z. B. die Einwirkung der Salpetersäure auf Zink, bei welcher Stickoxydul N^2O und salpetersaures Zink entstehen, durch eine Gleichung ausgedrückt werden, so ist in Betracht zu ziehen, dass die Salpetersäure Wasserstoff enthält, nicht aber das Stickoxydul oder das Salz, infolge dessen Wasser entstehen und die Säure wie das Anhydrid N^2O^5 wirken muss. Letzteres scheidet bei der Umwandlung in Stickoxydul 4 Atome Sauerstoff aus, kann also 4 Atome Zink oxydiren. Die entstehenden 4 Mo-

In manchen Fällen, besonders bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäurelösungen, geht die Reduktion bis zur Bildung von Hydroxylamin und Ammoniak, oder von freiem Stickstoff. Die Bildung der einen oder anderen Stickstoffverbindung aus der Salpetersäure wird nicht nur durch die Natur des mit ihr reagirenden Körpers bestimmt, sondern auch durch die relativen Massen von Wasser und Salpetersäure, die Temperatur und den Druck, kurz — durch die Gesammtheit der Reaktionsbedingungen Da nun diese Bedingungen im Verlaufe der Reaktion selbst sich ändern (z. B. die Temperatur und das Massenverhältniss), so bildet sich sehr oft ein Gemenge verschiedener Reduktionsprodukte der Salpetersäure.

Die Salpetersäure wirkt also auf Metalle in der Weise, dass sie dieselben oxydirt und selbst, je nach der Temperatur, Konzentration, der Natur des Metalles und verschiedenen anderen Bedingungen, entweder zu niederen Stickstoffoxyden, oder freiem Stickstoff, oder selbst Ammoniak reduzirt wird [42]). Wie die Metalle und andere elementare Körper werden auch viele zusammengesetzte Körper von der Salpetersäure oxydirt: z. B niedere Oxydationsstufen in höhere übergeführt — arsenige Säure in Arsensäure, Eisenoxydul in Eisenoxyd, schweflige Säure in Schwefelsäure, Schwefel-

lekeln Zinkoxyd verlangen zur Bildung von salpetersaurem Salz noch 4 Molekeln Salpetersäureanhydrid, im Ganzen müssen sich also an der Reaktion 5 Molekeln dieses letzteren oder 10 Molekeln Salpetersäure betheiligen. Folglich muss man, um die Reaktion in ganzen Atomzahlen auszudrücken, auf 4 Atome Zink 10 Molekeln Salpetersäure nehmen. — Es darf hierbei aber nicht vergessen werden, dass nur wenige Reaktionen sich durch einfache Gleichungen vollständig ausdrücken lassen. Meistens zeigt eine Gleichung nur die Hauptprodukte einer Reaktion an, und zwar nur diejenigen, welche als Endresultat der Wechselwirkung auftreten. So z. B. wird durch keine der drei oben gegebenen Gleichungen alles das zum Ausdruck gebracht, was bei der Einwirkung der betreffenden Metalle auf die Salpetersäure vor sich geht. In keiner dieser Reaktionen bildet sich ausschliesslich ein Stickstoffoxyd, immer entstehen mehrere derselben gleichzeitig oder der Reihe nach, in dem Maasse, als die Temperatur steigt und die Konzentration der Säure sich ändert. Das entstehende Oxyd besitzt selbst gleichfalls die Fähigkeit auf das Metall einzuwirken und desoxydirt zu werden, andererseits kann es unter dem Einflusse der Salpetersäure verändert werden und auf dieselbe verändernd einwirken. Die angeführten Gleichungen sind daher nur als schematischer Ausdruck für die Hauptreaktion zu betrachten, da bei Aenderungen in der Temperatur und der Konzentration der Säure auch die Reaktion bedeutenden Aenderungen unterliegt.

42) Normale Salpetersäure (das Monohydrat HNO^3) oxydirt viele Metalle bedeutend schwerer, als mit Wasser verdünnte Säure; Eisen, Kupfer und Zink werden von verdünnter Salpetersäure sehr leicht oxydirt, bleiben aber in reiner HNO^3 unverändert. Salpetersäure, die mit einer grossen Menge Wasser verdünnt ist, oxydirt Kupfer nicht, wol aber Zinn. Von verdünnter Salpetersäure werden weder Silber, noch Quecksilber angegriffen aber nach Zusatz von salpetriger Säure beginnt die Einwirkung auch auf diese Metalle. Dieser letztere Umstand wird offenbar durch die geringere Beständigkeit der salpetrigen Säure bedingt, sowie dadurch, dass, nachdem die Einwirkung begonnen, die Salpetersäure in salpetrige übergeht und diese fortfährt auf das Metall zu wirken.

metalle, M^2S, in schwefelsaure Salze, M^2SO^4, u. s. w. In allen diesen Fällen wird der Salpetersäure Sauerstoff entzogen, der sich mit andern Körpern verbindet, dieselben oxydirt. Manche Körper werden durch konzentrirte Salpetersäure so schnell und unter so bedeutender Wärmeentwickelung oxydirt, dass Verpuffung und Entflammung eintritt. Terpentinöl $C^{10}H^{16}$ entzündet sich, wenn es in rauchende Salpetersäure gegossen wird. Dank ihren oxydirenden Eigenschaften kann die Salpetersäure vielen Körpern *Wasserstoff entziehen*. Sie zersetzt z. B. Jodwasserstoff unter Ausscheidung von Jod und Bildung von Wasser; bringt man in ein Gefäss mit Jodwasserstoffgas rauchende Salpetersäure, so findet eine energische Reaktion, unter Flammenerscheinung und Ausscheidung von violetten Joddämpfen und braunen Dämpfen von Stickstoffoxyden, statt[43]).

Da die Salpetersäure so leicht unter Ausscheidung von Sauerstoff sich zersetzt, war man lange Zeit der Ansicht, dass sie das entsprechende **Salpetersäureanhydrid**, das Stickstoffpentoxyd, N^2O^5, nicht geben könne, doch gelang es zuerst Deville, nach ihm Weber und anderen dieses Anhydrid darzustellen. Deville erhielt das Salpetersäureanhydrid, indem er salpetersaures Silber unter schwachem Erhitzen durch Chlor zersetzte: $2AgNO^3 + Cl^2 = 2AgCl + N^2O^5 + O$. Die Einwirkung beginnt bei einer Temperatur von 95°, geht aber, nachdem sie einmal begonnen, von selbst, auch ohne Erwärmen, vor sich. Leitet man die sich ausscheidenden braunen Dämpfe durch ein mit einer Kältemischung umgebenes Rohr, so kondensirt sich ein Theil des Reaktionsproduktes, während ein anderer gasförmig bleibt; derselbe enthält Sauerstoff. Der kondensirte Theil besteht aus Krystallen und einer Flüssigkeit, welche abgegossen wird. Ueber die Krystalle leitet man Kohlensäuregas um die denselben anhaftenden, flüchtigen Substanzen (flüssigen Stickstoffoxyde) zu entfernen. Die zurückbleibende voluminöse Masse von rhombischen, manchmal ziemlich grossen Krystallen (spez. Gew. 1,64) besteht

43) Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf organische Substanzen findet oft nicht nur Entziehung von Wasserstoff, sondern auch Vereinigung mit Sauerstoff statt; so z. B. verwandelt die Salpetersäure Toluol, C^7H^8, in Benzoësäure, $C^7H^6O^2$. In einigen Fällen wird hierbei auch ein Theil des Kohlenstoffs der organischen Verbindung auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure verbrannt: Naphtalin, $C^{10}H^8$, z. B. gibt Phtalsäure $C^8H^6O^4$. Die Einwirkung der Salpetersäure auf Kohlenstoffverbindungen ist also unter Umständen sehr komplizirt: es findet (abgesehen von der Nitrirung) Ausscheidung von Kohlenstoff, Entziehung von Wasserstoff und Vereinigung mit Sauerstoff statt. Ueberhaupt gibt es nur wenig organische Substanzen, die der Salpetersäure widerstehen, die meisten werden von ihr verändert. Auf der Haut hinterlässt die Salpetersäure gelbe Flecken, verursacht in grösseren Mengen Wunden, indem sie die Gewebe des menschlichen Körpers gänzlich zerstört; auch pflanzliche Gewebe werden von ihr angefressen. *Das Indigo*, einer der beständigsten vegetabilischen Farbstoffe, wird von Salpetersäure *in eine gelbe Substanz umgewandelt;* man benutzt diese Reaktion zum Nachweis selbst sehr geringer Mengen Salpetersäure.

aus Salpetersäureanhydrid; diese Krystalle schmelzen bei ungefähr 30° und destilliren, unter theilweiser Zersetzung, bei etwa 47° über. Mit Wasser bilden sie Salpetersäure. Das Salpetersäureanhydrid wird auch durch gewonnen Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid P^2O^5 auf (unter 0°) abgekühlte reine Salpetersäure gewonnen. Bei vorsichtigem Destilliren des Gemenges (gleicher Gewichtstheile) dieser beiden Substanzen wird ein Theil des sich bildenden N^2O^5 zersetzt, ein anderer gibt die flüssige Verbindung $H^2O2N^2O^5 = N^2O^52HNO^3$, während die Hauptmasse der Salpetersäure in ihr Anhydrid übergeht, nach der Gleichung: $2NHO^3 + P^2O^5 = 2PHO^3 + N^2O^5$. Beim Erhitzen (und auch spontan — unter Explosion) zersetzt sich das Salpetersäureanhydrid in Untersalpetersäureanhydrid und Sauerstoff: $N^2O^5 = N^2O^4 + O$.

Untersalpetersäureanhydrid (Stickstofftetroxyd), N^2O^4, und **Stickstoffdioxyd**, NO^2. Die empirische Zusammensetzung beider Körper ist dieselbe, sie müssen aber ebenso von einander unterschieden werden, wie gewöhnliches Sauerstoffgas von Ozon; übrigens findet im ersteren Fall der Uebergang der beiden Körper in einander leichter (z. B. schon beim Verdampfen) statt und NO^2 entsteht aus N^2O^4 unter Wärmeaufnahme, während beim Uebergange von O^3 in O^2 Wärme abgegeben wird.

Bei der Einwirkung auf Zinn und auf viele organische Substanzen (z. B. Stärke) gibt die Salpetersäure braune Dämpfe, welche aus einem Gemenge von N^2O^3 und NO^2 bestehen. Ein reineres Produkt erhält man durch Zersetzung von salpetersaurem Blei, wobei Bleioxyd, Sauerstoff und Untersalpetersäureanhydrid entstehen und letzteres zu einer braunen, bei etwa + 22° siedenden Flüssigkeit kondensirt werden kann: $Pb(NO^3)^2 = 2NO^2 + O + PbO$. Am reinsten lässt sich Untersalpetersäureanhydrid, das bei —9° erstarrt, darstellen, wenn man trocknes Sauerstoffgas in einer Kältemischung mit dem doppelten Volum trocknen Stickoxydes mengt; in der abgekühlten Röhre bilden sich dann durchsichtige Prismen von Untersalpetersäureanhydrid, die bei etwa — 10° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Ist die Temperatur in der Röhre höher, als — 9°, so schmelzen die Krystalle [44]) und geben schon bei 0° eine röthlichgelbe Flüssigkeit, ähnlich der, welche bei der Zersetzung von salpetersaurem Blei entsteht. Die Dämpfe des Untersalpetersäureanhydrids besitzen einen charakteristischen Geruch und bei gewöhnlicher Temperatur

---

44) Wenn die geschmolzenen Krystalle bei einer über —9° liegenden Temperatur eine braune Flüssigkeit gebildet haben, so erstarren sie nicht mehr bei — 10°. Diese von einigen Beobachtern bemerkte Thatsache erklärt sich wahrscheinlich dadurch, dass eine gewisse Menge N^2O^3 (und Sauerstoff) entsteht und das Trioxyd selbst bei —30° flüssig bleibt; vielleicht aber auch dadurch, dass der Uebergang von NO^2 in N^2O^4 nicht so leicht vor sich geht, wie der von N^2O^4 in NO^2.

Das flüssige Untersalpetersäureanhydrid (d. h. ein Gemisch von NO^2 und N^2O^4) wird im Gemenge mit Kohlenwasserstoffen als Sprengmittel angewandt.

eine dunkelbraune Farbe, die bei niedrigen Temperaturen bedeutend heller wird, beim Erwärmen aber, besonders über 50°, an Intensität so zunimmt, dass die Dämpfe fast undurchsichtig werden.

Die Ursache dieses eigenthümlichen Verhaltens des Untersalpetersäureanhydrids fand ihre Erklärung, als Deville und Troost die Dichte und Dissoziation der Dämpfe desselben bei verschiedenen Temperaturen bestimmten und nachwiesen, dass die Dichte mit der Temperatur sich verändert. Auf Wasserstoff (bei derselben Temperatur und bei demselben Drucke) bezogen, verändert sich die Dichte von 38 bei der Siedetemperatur (gegen 27°) bis zu 23 bei 135°, worauf sie konstant bleibt bis zu den hohen Temperaturen, bei denen die Stickstoffoxyde zersetzt werden. Da, nach den im nächsten Kapitel näher zu begründenden Gesetzen, die Dichte 23 der Verbindung NO^2 entspricht (das Molekulargewicht, welches dieser Formel entspricht, beträgt 46 und die Dichte, auf Wasserstoff, bezogen, ist gleich der Hälfte des Molekulargewichtes), so muss angenommen werden, dass bei Temperaturen über 135° nur das Stickstoffdioxyd NO^2 existiren kann. Bei niedriger liegenden Temperaturen gibt dieses Gas Untersalpetersäureanhydrid N^2O^4, dessen Molekulargewicht und folglich auch dessen Dichte doppelt so gross ist, als die des Stickstoffdioxyds. Das die Dichte 46 besitzende Untersalpetersäureanhydrid, ein Isomeres des Stickstoffdioxyds (wie das Ozon ein Isomeres des Sauerstoffs ist), bildet sich in um so grösserer Menge, je niedriger die Temperatur ist, es krystallisirt bei — 10°. Da die Dämpfe von N^2O^4 durchsichtig und farblos, die von NO^2 braun und undurchsichtig sind, so erklärt sich auf diese Weise die Veränderung sowol der Farbe, als auch der Dichte des Gases mit der Temperatur. Bei der Siedetemperatur wurde die Dichte 38 gefunden, das Gemisch besteht dann[45]) aus 79 Gewthl. N^2O^4 und 21 Gewthl. NO^2. Die Zersetzung, welche in dem Gemenge stattfindet, zeigt die Eigenthümlichkeit, dass das Zersetzungsprodukt NO^2 bei Erniedrigung der Temperatur sich wieder polymerisirt (kondensirt). Die Reaktion:

$$N^2O^4 = NO^2 + NO^2$$

gehört folglich zu den umkehrbaren. Die Erscheinung ist also eine **Dissoziation** in einem homogenen, gasförmigen Mittel, wobei der ursprüngliche Körper N^2O^4 und das Zersetzungsprodukt NO^2 Gase (oder Dämpfe) sind. Der Grad der Dissoziation lässt sich durch das Verhältniss der Menge des Dissoziationsproduktes zu der Menge der

---

45) Bezeichnen wird durch x die Gewichtsmenge N^2O^4, so beträgt das Volum $\frac{x}{46}$; die Gewichtsmenge NO^2 ist $100-x$, sein Volum also $\frac{(100-x)}{23}$; das Gewicht des Gemenges, welches die Dichte 38 besitzt, beträgt 100, und sein Volum $\frac{100}{38}$. Folglich ist $\frac{x}{46}+\frac{(100-x)}{23}=\frac{100}{38}$ und $x=79{,}0$.

gesammten Substanz ausdrücken. Hiernach ist der Dissoziationsgrad des Untersalpetersäureanhydrids bei seiner Siedetemperatur $= \frac{21}{(79 + 21)} = 0{,}21$ oder 21 pCt., bei 135° ist er = 1 und bei — 10° = 0, d. h. das Anhydrid bleibt bei dieser Temperatur unzersetzt. Die Grenzen der Dissoziation liegen bei Atmosphärendruck zwischen — 10° und 135° [46]). In diesen Temperaturgrenzen gibt es keine konstante Dampfdichte beim Untersalpetersäureanhydrid, unterhalb und oberhalb existiren dagegen bestimmte Körper. Bei Temperaturen über 135° ist kein N^2O^4 mehr vorhanden, es existirt dann nur das Dioxyd NO^2, und unter — 10° nur N^2O^4. Bei gewöhnlicher Temperatur haben wir offenbar ein im Gleichgewicht befindliches theilweise dissoziirtes System, ein Gemenge von Untersalpetersäureanhydrid N^2O^4 und Stickstoffdioxyd NO^2. In der braunen Flüssigkeit, welche die Siedetemperatur 22° besitzt, ist wahrscheinlich schon ein Theil von N^2O^4 in NO^2 übergegangen. Als reines Untersalpetersäureanhydrid kann nur die krystallinische Substanz, welche bei — 10° zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt, angesehen werden [47]).

---

46) Die Dissoziationserscheinungen und die dieselben regierenden Gesetze, gehören in das Gebiet der theoretischen Chemie; wir betrachten sie daher nur an einzelnen konkreten Fällen, um so mehr, als die Lehre von den chemischen Gleichgewichtszuständen in mancher Hinsicht wegen der Neuheit des Gegenstandes noch nicht vollständig festgestellt ist. Dennoch wollen wir bei dem Untersalpetersäureanhydrid, einem historisch wichtigen Beispiel der Dissoziation in einem homogenen gasförmigen Mittel, die Resultate der sorgfältigen von E. und L. Nathanson (1885—1886) gemachten Bestimmungen der Dichte bei Temperatur- und Druckänderungen anführen. Es zeigte sich, dass der auf die oben im Text angegebene Weise ausgedrückte Dissoziationsgrad (der sich übrigens auch anders ausdrücken lässt z. B. durch das Verhältniss der Menge von zersetzter Substanz zu der unzersetzten), bei allen Temperaturen mit abnehmendem Druck zunimmt. Dieses Resultat war zu erwarten, da in einem homogenen Mittel eine Abnahme des Druckes die Bildung des leichteren (geringere Dichte und grösseres Volum besitzenden) Dissoziationsproduktes begünstigen muss. So z. B. steigt der Dissoziationsgrad bei 0° bei einer Abnahme des Druckes von 251 auf 38 mm. von 10% auf 30%, bei 49°7 wächst er bei Abnahme des Druckes von 498 bis auf 27 mm. von 49% auf 93% und bei 100° nimmt er bei einer Druckabnahme von 732,5 auf 11,7 mm. von 89,2 bis 99,7% zu. Bei 130° und 150° ist die Dissoziation vollständig, und bei dem geringen Drucke (von weniger als 1 Atm.). unter welchem die genannten Forscher operirten, ist nur noch NO^2 vorhanden. Wahrscheinlich werden unter grösserem Druck (von mehreren Atmosphären) auch bei dieser Temperatur Molekeln von N^2O^4 entstehen und wäre es von grösstem Interesse die Erscheinung sowol bei sehr bedeutendem Druck, als auch bei relativ grossem Volumen zu verfolgen.

47) Der Umstand, dass bei Temperaturen von 0° bis 22° im flüssigen N^2O^4 die Anwesenheit einer gewissen Menge von NO^2 schon angenommen werden muss, ist nicht nur für die Theorie der Lösungen, als flüssiger homogener Systeme, welche theils aus noch mit einander verbundenen, theils schon zerfallenen Stoffen bestehen, von unverkennbarer Bedeutung, sondern weist auch auf die Natur der Lösungen gasförmiger Stoffe hin, da hier das NO^2 als ein in der flüchtigen Flüssigkeit N^2O^4 gelöstes Gas angenommen werden muss.

Die eben mitgetheilten Daten erklären auch das Verhalten des Untersalpetersäureanhydrids zu Wasser bei niedrigen Temperaturen. Dasselbe wirkt hierbei wie ein gemischtes Salpetrig-Salpetersäureanhydrid. Das Salpetrigsäureanhydrid N^2O^3 kann als Wasser betrachtet werden, in welchem zwei Wasserstoffatome durch den Rest NO ersetzt sind, das Salpetersäureanhydrid als Wasser, in welchem die Gruppe NO^2 die Wasserstoffatome ersetzt, während im Untersalpetersäureanhydrid ein Wasserstoff des Wassers durch NO, der andere durch NO^2 ersetzt ist:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O; \quad \left.\begin{matrix}NO\\NO\end{matrix}\right\}O; \quad \left.\begin{matrix}NO^2\\NO\end{matrix}\right\}O; \quad \left.\begin{matrix}NO^2\\NO^2\end{matrix}\right\}O;$$

$$\text{oder } H^2O; \quad N^2O^3; \quad N^2O^4; \quad N^2O^5.$$

In der That gibt Untersalpetersäureanhydrid bei niedrigen Temperaturen mit Wasser (Eis) Salpetersäure HNO^3 und salpetrige Säure HNO^2. Letztere zerfällt, wie wir weiter unten sehen werden, in ihr Anhydrid N^2O^3 und Wasser. Mit warmem Wasser dagegen bildet sich nur Salpetersäure neben Stickoxydgas: $3NO^2 + H^2O = NO + 2HNO^3$.

Obgleich das NO^2 selbst bei 500^0 sich noch nicht in N und O spaltet, so wirkt es doch in einer grossen Anzahl von Fällen oxydirend. So z. B. oxydirt es metallisches Quecksilber und führt dasselbe in salpetersaures Oxydulsalz über: $2NO^2 + Hg = HgNO^3 + NO$. Das Stickstoffdioxyd wird gleichzeitig zu Stickoxyd reduzirt, welches auch in vielen anderen Fällen aus dem Dioxyd entsteht und selbst wieder mit grosser Leichtigkeit dieses letztere bildet [48]).

Dem **Salpetrigsäureanhydrid** (Stickstofftrioxyd) N^2O^3 entspricht [49])

Im flüssigen Zustande besitzt das bei 22°—26° siedende Untersalpetersäureanhydrid nach Geuther das spezifische Gewicht 1,494 bei 0° und 1,474 bei 15°. Offenbar hängt die Veränderung der Dichte mit der Temperatur im flüssigen Zustande, ebenso wie im gasförmigen nicht nur von der physikalischen, sondern auch der chemischen Veränderung ab, indem beim Erwärmen die Menge von N^2O^4 abnimmt und die von NO^2 wächst; diese Polymeren müssen aber im flüssigen Zustande ein verschiedenes spezifisches Gewicht besitzen (wie z. B. die Kohlenwasserstoffe C^5H^{10} und $C^{10}H^{20}$).

Von Interesse sind auch die Messungen der spezifischen Wärme des dampfförmigen Gemenges von N^2O^4 und NO^2, auf Grund deren Berthelot berechnen konnte, dass der Uebergang von $2NO^2$ in N^2O^4 unter Wärmeentwickelung (von etwa + 13000 cal.) stattfindet. Da nun die Reaktion mit derselben Leichtigkeit in der einen, wie in der andern Richtung verläuft, obgleich sie in einem Fall exothermisch, im entgegengesetzten endothermisch ist, so wird hierdurch sehr deutlich die Möglichkeit beider Arten von Reaktionen demonstrirt. Uebrigens finden gewöhnlich wärmeentwickelnde Reaktionen leichter statt.

48) Wenn Untersalpetersäureanhydrid sich in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,51 löst, so färbt sich die Säure braun; eine Säure vom spez. Gew. 1,32 nimmt eine grünlich-blaue Farbe an, während Salpetersäure, deren spezifisches Gewicht geringer als 1,15 ist, nach Absorption von Untersalpetersäureanhydrid farblos bleibt.

49) Das Untersalpetersäureanhydrid bildet, da es ein gemischtes Anhydrid ist, keine Salze.

die salpetrige Säure NHO^2, welche eine Reihe von Nitrite genannten Salzen bildet, z. B. salpetrigsaures Natrium (Natriumnitrit) $NaNO^2$, Kaliumnitrit KNO^2, Ammoniumnitrit $(NH^4)NO^2$ [50]), Silbernitrit $AgNO^2$ u. a. [51]) Weder das Anhydrid, noch das Säurehydrat sind in reinem Zustande bekannt. Das Salpetrigsäureanhydrid ist ein sehr unbeständiger Körper, der wol dargestellt, aber noch nicht genügend untersucht worden ist. Bei den Versuchen aus den Nitriten die salpetrige Säure NHO^2 zu erhalten, zerfällt dieselbe sogleich in Wasser und ihr Anhydrid. Letzteres zersetzt sich seinerseits, als intermediäre Oxydationsstufe, sehr leicht in $NO+NO^2$. Die Salze der salpetrigen Säure zeichnen sich dagegen durch relative Beständigkeit aus. Entzieht man dem Salpeter KNO^3 einen Theil seines Sauerstoffs, indem man ihn (ohne stark zu erhitzen) mit Metallen, z. B. Blei, schmilzt, so erhält man salpetrigsaures Kalium: $KNO^3+Pb=KNO^2+PbO$. Das entstandene Salz wird mit Wasser ausgezogen, in welchem das Bleioxyd unlöslich ist. Die Lösung des Kaliumnitrits [52]) scheidet, mit Schwefelsäure und andern Säuren behandelt, sofort braune Dämpfe von Salpetrigsäureanhydrid aus: $2KNO^2+H^2SO^4=K^2SO^4+N^2O^3+H^2O$. Dasselbe Gas erhält man, wenn man bei 0° Stickoxyd in flüssiges Untersalpetersäureanhydrid leitet [53]). Auch beim Erhitzen von Stärke mit Salpetersäure von dem spezifischen Gewichte 1,3 bildet sich diese Verbindung N^2O^3. Bei starker Ab-

50) Das salpetrigsaure Ammonium kann in Lösungen ebenso leicht durch doppelte Umsetzung (z. B. von salpetrigsaurem Baryum mit schwefelsaurem Ammonium) dargestellt werden, wie andere Salze der salpetrigen Säure. Beim Verdampfen seiner Lösung zersetzt es sich aber sehr leicht unter Ausscheiden von freiem Stickstoffgas (s. Kap. V). Wird die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Rezipienten der Luftpumpe verdunstet, so entsteht eine feste salzartige Masse, die beim Erwärmen sich leicht zersetzt. Das trockne Salz zersetzt sich durch Stoss oder beim Erwärmen gegen 70° sogar unter Explosion: $NH^4NO^2=2H^2O+N^2$, Das salpetrigsaure Ammonium bildet sich bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf ein Gemisch von Stickoxyd und Sauerstoff, bei der Einwirkung von Ozon auf Ammoniak und in vielen andern Fällen.

51) Das salpetrigsaure Silber $AgNO^2$ wird, als schwerlöslicher Körper, durch Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Silber $AgNO^3$ und salpetrigsaurem Kalium KNO^2 in Form eines Niederschlags dargestellt. In einer grössern Wassermenge ist das $AgNO^2$ löslich; daher kann man es von dem gleichzeitig entstehenden unlöslichen Silberoxyd Ag^2O trennen. Die Bildung dieses letzteren erklärt sich dadurch, dass das KNO^2 in der Regel K^2O enthält; dieses gibt mit Wasser KHO, das aus $AgNO^3$ Silberoxyd fällt. Die Lösung von $AgNO^2$ gibt bei der doppelten Umsetzung mit Chlormetallen (z. B. $BaCl^2$) unlösliches AgCl und das salpetrigsaure Salz des in der Chlorverbindung enthaltenen Metalles (z. B. $Ba(NO^2)^2$).

52) Es ist anzunehmen, dass das salpetrigsaure Kalium KNO^2 bei starkem Glühen, besonders in Gegenwart von Metalloxyden, N und O ausscheidet und Kaliumoxyd K^2O gibt, da auch der gewöhnliche Salpeter sich auf diese Weise zersetzt. Die Reaktion ist aber noch nicht genügend untersucht.

53) Offenbar ist auch die Reaktion $N^2O^3=NO^2+NO$ umkehrbar und der Umwandlung von N^2O^4 in NO^2 ähnlich; bis jetzt ist sie aber noch zu wenig erforscht. Die braune Färbung der N^2O^3-Dämpfe wird wahrscheinlich durch NO^2 bedingt.

kühlung verflüssigt sich das Gas N^2O^3 zu einer blauen Flüssigkeit, die unter 0° siedet [54]), dabei aber schon theilweise in $NO + NO^2$ zerfällt. — Das Salpetrigsäureanhydrid besitzt in hohem Grade die Fähigkeit zu oxydiren. Entzündete Körper verbrennen in demselben; Salpetersäure absorbirt es und erhält dann die Fähigkeit auf Silber und andere Metalle, selbst in verdünntem Zustande einzuwirken. **Jodkalium** wird durch Salpetrigsäureanhydrid **unter Ausscheiden von Jod** oxydirt (wie dies auch durch Ozon, Wasserstoffhyperoxyd, Chromsäure u. s. w. geschieht), während weder verdünnte Salpetersäure, noch Schwefelsäure diese Wirkung äussern. Das freie Jod kann, ebenso wie Ozon (Kap. IV), durch Stärkekleister entdeckt werden. Es lassen sich auf diese Weise selbst Spuren von salpetrigsauren Salzen nachweisen. Setzt man z B. zu einer Kaliumnitritlösung Stärkekleister und Jodkalium (zunächst entsteht keine Färbung, da keine freie salpetrige Säure vorhanden ist) und darauf Schwefelsäure, so scheidet die frei werdende salpetrige Säure sofort Jod aus und dieses färbt d n Stärkekleister blau. Die Salpetersäure gibt diese Reaktion nicht, nach Zusatz von Zink dagegen tritt Blaufärbung ein, ein Beweis, dass bei der Reduktion von Salpetersäure sich salpetrige Säure bildet [55]). Auf Ammoniak wirkt die salpetrige Säure unmittelbar unter Bildung von Stickstoff und Wasser ein: $HNO^2 + NH^3 = N^2 + 2H^2O$ [56]).

Da das Salpetrigsäureanhydrid leicht in NO^2 und NO zerfällt,

---

Wird zu Untersalpetersäureanhydrid, das auf —20° abgekühlt ist, tropfenweise die halbe Gewichtsmenge Wasser zugesetzt, so zersetzt es sich (wie schon erwähnt) in salpetrige und Salpetersäure. Die salpetrige Säure bleibt aber nicht in Form des Hydrates, sondern geht unmittelbar in ihr Anhydrid über; daher entstehen beim Erwärmen der erhaltenen Flüssigkeit — Dämpfe von N^2O^3, die sich zu einer blauen Flüssigkeit kondensiren, wie Fritzsche gezeigt hat. Diese Bildungsweise des Salpetrigsäureanhydrids scheint das reinste Produkt zu liefern

54) Nach den Angaben von Thorpe siedet das N^2O^3 bei + 18°; nach Geuther bei + 3,5°; das spezifische Gewicht beträgt bei 0° 1,449.

55) Bei der oxydirenden Einwirkung des Salpetrigsäureanhydrids entsteht Stickoxyd: $N^2O^3 = 2NO + O$. Hierin tritt eine weitere Analogie desselben mit dem Ozon hervor, da im Ozon ebenfalls nur ein Drittel des Sauerstoffs oxydirend wirkt, indem O^3 in O und O^2 zerfällt. In den physikalischen Eigenschaften gibt sich die Aehnlichkeit von N^2O^3 mit O^3 darin kund, dass beide Körper im flüssigen Zustande von blauer Farbe sind.

56) Man benutzt diese Reaktion, um Amide NH^2R (R = ein Element oder eine zusammengesetzte Gruppe) in Hydrate RHO überzuführen, denn $NH^2R + NHO^2$ geben $2N + H^2O + RHO$; NH^2 — der Ammoniakrest wird durch HO — den Wasserrest ersetzt. Aus organischen stickstoffhaltigen Substanzen mit Amidcharakter erhält man; auf diese Weise die entsprechenden Hydrate so z. B. wird das aus Nitrobenzol $C^6H^5NO^2$ (Anm. 37) erhältliche Anilin $C^6H^5NH^2$ durch Salpetrigsäureanhydrid in Phenol C^6H^5HO umgewandelt, letzteres (die Carbolsäure) ist ein Bestandtheil des Kreosots, welches aus Kohlentheer erhalten wird. Der Wasserstoff des Benzols und anderer Kohlenwasserstoffverbindungen kann also der Reihe nach durch NO^2, NH^2 und HO ersetzt werden.

so gibt es mit warmem Wasser, wie NO^2, Salpetersäure und Stickoxyd, nach der Gleichung: $3N^2O^3 + H^2O = 4NO + 2NHO^3$.

Die salpetrige Säure und ihr Anhydrid werden, da sie eine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs, als die Salpetersäure, darstellen, von vielen Oxydationsmitteln, z. B. $MnKO^4$, in diese letztere übergeführt [57]).

Stickoxyd, NO. Dieses permanente [58]), d. h. ohne Abkühlung (durch Druck allein) nicht verflüssigbare Gas kann aus allen im Vorhergehenden beschriebenen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs dargestellt werden. Man benutzt zu seiner Darstellung gewöhnlich Salpetersäure, welche man durch ein Metall reduzirt. Es muss verdünnte Salpetersäure angewandt werden (von nicht mehr als 1,18 spez. Gew.) da bei grösserer Konzentration N^2O^3 und NO^2 entstehen). Mit dieser Säure übergiesst man in einem Kolben metallisches Kupfer [59]), wobei die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt. Quecksilber und Silber liefern mit Salpetersäure ebenfalls Stickoxyd. In allen diesen Reaktionen dient ein Theil der Salpetersäure zur Oxydation des Metalles, ein anderer weit grösserer Theil verbindet sich mit dem entstehenden Metalloxyd zu salpetersaurem Salz. Die erste Phase der Einwirkung von Salpetersäure auf Kupfer lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$2NHO^3 + 3Cu = H^2O + 3CuO + 2NO.$$

Die zweite durch:

$$6NHO^3 + 3CuO = 3H^2O + 3Cu(NO^3)^2.$$

Vereinigt man beide Gleichungen, so erhält man:

$$8NHO^3 + 3Cu = 3Cu(NO^3)^2 + 2NO + 4H^2O.$$

Das Stickoxyd ist ein farbloses Gas, das sich in Wasser wenig

---

57) Die Wirkung einer Lösung von übermangansaurem Kalium (Chamäleon) $KMnO^4$ auf salpetrige Säure in Gegenwart von Schwefelsäure wird dadurch bedingt, dass die im Chamäleon enthaltene höhere Oxydationsstufe des Mangans Mn^2O^7 in die niedere basische Oxydationsstufe MnO übergeht, welche mit der Schwefelsäure schwefelsaures Mangan $MnSO^4$ gibt, während der frei werdende Sauerstoff N^2O^3 in N^2O^5 oder dessen Hydrat überführt. Da die Lösung von $KMnO^4$ roth gefärbt, die des $MnSO^4$ dagegen fast farblos ist, so ist die Reaktion deutlich zu verfolgen und kann zum Nachweis und zur Bestimmung der salpetrigen Säure und ihrer Salze benutzt werden.

58) Die absolute Siedetemperatur liegt bei — 93°. (Kap. II Anm. 29)

59) Kämmerer hat zur Gewinnung von NO vorgeschlagen, Kupferspäne mit einer gesättigten Lösung von $NaNO^3$ zu übergiessen und tropfenweise H^2SO^4 zuzusetzen. Eisenoxydulsalze (z. B. Eisenvitriol) geben bei der Oxydation mittelst Salpetersäure ebenfalls Stickoxyd; zu dem Zwecke löst man in 1 Th. konzentrirter Salzsäure Eisen (wobei $FeCl_2$ entsteht), setzt noch 1 Th. Salzsäure und Salpeter hinzu und erhitzt; es scheidet sich dann Stickoxyd aus. Wenn Stickoxyd nach einer der angegebenen Methoden dargestellt wird, so erscheinen im Apparate zunächst braune Dämpfe von Stickstoffdioxyd, das aus dem Stickoxyd und dem Sauerstoff der Luft sich bildet; reines Stickoxyd kann erst gesammelt werden, wenn alle Luft aus dem Apparate verdrängt und derselbe ganz von farblosem Gas gefüllt ist.

löst ($^1/_{20}$ Vol. bei gewöhnlicher Temperatur). Leicht verlaufende doppelte Umsetzungen sind für dasselbe nicht bekannt (es ist ein indifferentes, kein salzbildendes Oxyd). Beim Glühen zersetzt es sich wie die übrigen Stickstoffoxyde. Charakteristisch ist seine Fähigkeit sich leicht und unmittelbar (unter Wärmeentwickelung) **mit Sauerstoff zu verbinden und salpetrige Säure, sowie Untersalpetersäureanhydrid** zu bilden: $2NO + O = N^2O^3$, $2NO + O^2 = 2NO^2$. Mengt man NO mit Sauerstoff und schüttelt das Gasgemisch sofort mit Kalilauge, so entsteht fast ausschliesslich salpetrigsaures Kalium, während nach einiger Zeit, nachdem sich schon N^2O^4 gebildet hat, man mit Aetzkali ein Gemisch von KNO^3 und KNO^2 erhält. Leitet man in eine mit Stickoxyd gefüllte Glocke Sauerstoff, so entstehen braune Dämpfe von N^2O^3 und NO^2, die mit Wasser, wie wir schon wissen, Salpetersäure und Stickoxyd geben. Auf diese Weise kann bei einem Ueberschuss an Sauerstoff und Wasser das Stickoxyd leicht unmittelbar und vollständig in Salpetersäure umgewandelt werden. In der Technik wird diese Reaktion zur Regenerirung von Salpetersäure aus Stickoxyd, Luft und Wasser häufig benutzt: $2NO + H^2O + 3O = 2NHO^3$; sie lässt sich durch folgenden lehrreichen Versuch zeigen. In dem Maasse als Sauerstoff in eine mit Stickoxyd gefüllte und durch Wasser abgesperrte Glasglocke zugeleitet wird, löst sich die entstehende Salpetersäure im Wasser, und wenn kein überschüssiger Sauerstoff vorhanden ist, absorbirt das Wasser die gesammte aus dem Stickoxyd entstehende Salpetersäure und steigt in der ursprünglich mit Gas gefüllten Glasglocke bis nach oben [60]). Das Stickoxyd hat, indem es sich mit Sauerstoff verbindet [61]), offenbar das Bestreben in den höheren Typus

---

60) Die Umwandlung der permanenten Gase NO und O in flüssige Salpetersäure in Gegenwart von Wasser, wobei Entwickelung von Wärme stattfindet, kann als Beispiel einer durch chemische Kräfte bewirkten Verflüssigung dienen. Diese Kräfte vollbringen hier mit Leichtigkeit eine Arbeit, die durch physikalische (Abkühlung) oder mechanische Kräfte (Druck) nur schwierig ausgeführt wird. Die den Gasmolekeln eigene Bewegung verschwindet hierbei, während in anderen Fällen chemischer Einwirkung umgekehrt diese Bewegung wieder zum Vorschein kommt, indem sie aus latenter Energie, d. h. wahrscheinlich aus der Bewegung der Atome in den Molekeln entsteht.

61) Das Stickoxyd bildet viele charakteristische Verbindungen; es wird von den Lösungen vieler Säuren (Weinsäure, Essigsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure) und Salze (besonders der Eisenoxydulsalze, wie Eisenvitriol) absorbirt. Die entstehenden Verbindungen sind äusserst unbeständig; sie sind aber in atomistischen Verhältnissen zusammengesetzt. So z. B. absorbirt Eisenvitriol $FeSO^4$ das Stickoxyd in dem Verhältniss von NO auf $2FeSO^4$. Behandelt man die in diesem Falle entstehende Verbindung mit Alkali, so entsteht Ammoniak, da der Sauerstoff des Stickoxyds und des Wassers das Eisenoxydul in Eisenoxyd umwandelt, während der Stickstoff sich mit dem Wasserstoff verbindet. Nach den Untersuchungen von Gay (1885) entsteht diese Verbindung unter bedeutender Wärmeentwickelung und dissoziirt leicht, ähnlich einer wässerigen Ammoniaklösung. Indessen ist dieser Gegenstand noch nicht

der Stickstoffverbindungen überzugehen, den wir in HNO^3 oder $NO^2(OH)$, in N^2O^5 oder $(NO^2)^2O$ und in NH^4Cl treffen. Bezeichnen wir durch X ein Atom H oder ein demselben äquivalentes, wie Cl, (OH) u. s. w. und ein Atom O, welches nach dem Substitutionsgesetz H^2 äquivalent ist, durch X^2, so gehören die erwähnten drei Stickstoffverbindungen zum Typus NX^5: in der Salpetersäure ist $X^5 = O^2 + OH$, da $O^2 = X^4$ und $(OH) = X$. Das Stickoxyd ist eine Verbindung des Typus NX^2. Es hat wie alle niederen Verbindungstypen das Bestreben in den dem gegebenen Elemente entsprechenden höchsten Typus überzugehen; daher entstehen aus NX^2 der Reihe nach NX^3 (N^2O^3 und HNO^2), NX^4 (NO^2) und NX^5.

Das Stickoxyd zersetzt sich schon oberhalb 600°, daher **brennen viele Körper im Stickoxyd** auf Kosten seines Sauerstoffs; wenn z. B. entzündeter Phosphor in dieses Gas gebracht wird, so fährt er fort zu brennen. Schwefel und Kohle dagegen verlöschen im Stickoxyd. Die Ursache hiervon ist, dass die beim Brennen der beiden letztgenannten Körper entwickelte Wärme zur Zersetzung des Stickoxyds nicht genügt. In der That, sehr stark glühende Kohle fährt im Stickoxyd zu brennen fort[62]).

Die im Vorhergehenden beschriebenen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs können alle aus dem Stickoxyd dargestellt werden und lassen sich wiederum alle in dasselbe überführen, das Stickoxyd steht daher in einem engen Zusammenhang mit diesen Verbindun-

---

genügend erforscht. — Wird Stickoxyd in Salpetersäure geleitet, so erhält man Untersalpetersäure- und Salpetrigsäureanhydrid, deren Lösungen in Salpetersäure, wie wir schon gesehen haben, charakteristische Färbungen besitzen. — Oxydationsmittel (z. B. Chamä'eon $KMnO^4$, Anm. 57) oxydiren Stickoxyd natürlich zu Salpetersäure.

Wenn in den Verbindungen der Salpetersäure die Gruppe NO^2, welche die Zusammensetzung des Stickstoffdioxyds hat, angenommen werden muss, so kann in den Verbindungen der salpetrigen Säure die mit Stickoxyd gleich zusammengesetzte Gruppe NO angenommen werden. Die Körper, welche die Gruppe NO (Nitrosogruppe) enthalten, werden Nitrosoverbindungen genannt. Ueber diese Verbindungen vergleiche das Buch von Bunge (Kijew, 1868).

62) Ein Gemenge von Stickoxyd und Wasserstoff explodirt beim Entzünden. Wird ein solches Gemenge über Platinschwamm geleitet, so vereinigt sich sogar der Stickstoff mit Wasserstoff und es entsteht Ammoniak. In Mischung mit vielen brennbaren Dämpfen und Gasen entzündet sich das Stickoxyd leicht; eine charakteristische Flamme zeigt sich beim Entzünden eines Gemisches von Stickoxyd mit den Dämpfen des brennbaren Schwefelkohlenstoffs CS^2. Dieser letztere Körper geht sehr leicht aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand über, so dass Stickoxydgas beim Durchleiten durch eine Schicht derselben (z. B. in einer Woulf'schen Flasche) eine bedeutende Menge von Schwefelkohlenstoffdampf aufnimmt. Das Licht der Flamme dieses Gases enthält viele ultraviolette, chemisch besonders wirksame Strahlen und kann daher zum Photographiren beim Fehlen des Tageslichtes benutzt werden (wie Magnesiumlicht oder elektrisches Licht). Gemenge von Stickoxyd mit vielen andern Gasen, z. B. Ammoniak, können im Eudiometer zur Explosion gebracht werden.

gen[63]). Der Uebergang des Stickoxyds in die höheren Oxydationsstufen und umgekehrt wird in der Praxis als ein Mittel benutzt, um den **Sauerstoff der Luft** auf oxydirbare Körper **zu übertragen**. Hat man Stickoxyd, so kann dasselbe leicht mit Hilfe des Luftsauerstoffs und Wasser in Salpetersäure, in N^2O^3 und NO^2 übergeführt werden. Diese Stickstoffoxyde können zur Oxydation von verschiedenen Körpern benutzt werden, wobei sie wieder das ursprüngliche Stickoxyd bilden; dasselbe kann auf's neue oxydirt werden und der Process sich ohne Ende wiederholen, wenn nur die nöthigen Mengen Sauerstoff und Wasser zugeführt werden. Hierdurch erklärt sich die auf den ersten Blick paradoxe Thatsache, dass eine geringe Menge Stickoxyd in Gegenwart von Luft und Wasser eine unbegrenzt grosse Menge von Körpern oxydiren kann, die unmittelbar durch Sauerstoff oder durch Stickoxyd allein sich nicht oxydiren lassen. Als Beispiel eines solchen Körpers kann das Schwefligsäuregas SO^2 dienen, welches beim Verbrennen von Schwefel oder beim Glühen vieler Schwefelmetalle an der Luft entsteht. In der Technik verbrennt man zur Darstellung desselben entweder Schwefel oder Eisenkies FeS^2, wobei letzterer Eisenoxyd und Schwefligsäuregas gibt. Unmittelbar oxydirt sich dieses Gas in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft zu der höheren Oxydationsstufe des Schwefels — dem Schwefelsäureanhydrid SO^3 — nicht. In Gegenwart von Wasser geht die Oxydation zwar vor sich ($SO^2 + H^2O + O = H^2SO^4$), aber nur sehr langsam. Mit Salpetersäure (besonders mit salpetriger Säure, aber nicht mit Untersalpetersäureanhydrid) und Wasser dagegen gibt das Schwefligsäuregas, insbesondere bei schwachem Erwärmen (gegen 40°) sehr leicht Schwefelsäure, während die Salpetersäure (noch leichter die salpetrige) in Stickoxyd übergeht:

$$3SO^2 + 2NHO^3 + 2H^2O = 3H^2SO^4 + 2NO.$$

Die Gegenwart von Wasser ist nothwendig, da sonst Schwefelsäureanhydrid SO^3 entsteht, das sich mit den Stickstoffoxyden (Salpetrigsäureanhydrid) verbindet und krystallinische stickstoffhaltige

63) Diese Oxyde entstehen nicht direkt beim Zusammenbringen von Stickstoff und Sauerstoff, offenbar aus dem Grunde, weil ihre Entstehung von bedeutender Wärmeaufnahme begleitet ist. Bei der Vereinigung von 16 Th. Sauerstoff mit 14 Th. Stickstoff (zu Stickoxyd) werden 21500 cal. absorbirt (vrgl. Anm. 29); dieselbe Wärmemenge wird entwickelt, wenn Stickoxyd in N und O zerfällt, daher geht diese Reaktion, wenn sie einmal angefangen, von selbst weiter (wie bei explosiven Verbindungen und Gemischen). In der That hat Berthelot bei der Explosion von Knallquecksilber Zersetzung des Stickoxyds beobachtet. Von selbst findet diese Zersetzung nicht statt, selbst die Verbrennungen im Stickoxydgas gehen schwer vor sich, wahrscheinlich weil ein gewisser Theil des bei der Zersetzung des Stickoxyds entstehenden Sauerstoffs sich mit unzersetztem Stickoxyd zu dem relativ beständigen NO^2 verbindet. Die Bildung aller höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs aus Stickoxyd findet unter Wärmeentwickelung statt, daher entstehen diese Oxyde aus dem Stickoxyd unmittelbar bei der Berührung mit Luft. Diese Beispiele zeigen, dass die Anwendbarkeit der thermochemischen Daten in Wirklichkeit nur eine begrenzte ist.

Körper gibt (die *Kammerkrystalle*, welche beim Schwefel beschrieben werden sollen). Das Wasser zersetzt diese Verbindungen und macht die Stickstoffoxyde wieder frei. Die Menge des Wassers muss sogar grösser sein, als die, welche zur Bildung des Hydrates H^2SO^4 erforderlich ist, da auch dieses letztere die Stickstoffoxyde löst, während bei einem Ueberschuss von Wasser keine Lösung stattfindet. Nimmt man zur Reaktion nur Wasser, Schwefligsäuregas und Salpetersäure (oder salpetrige) in bestimmten Mengen, so entstehen Schwefelsäure und Stickoxyd nach der angeführten Gleichung und die Reaktion endet damit; im Ueberschusse angewandtes Schwefligsäuregas bleibt unverändert. Wird aber eine neue Menge von Luft und Wasser zugeführt, so gibt das Stickoxyd mit dem Sauerstoff der Luft Stickstofftetroxyd, welches durch das Wasser in salpetrige und Salpetersäure übergeführt wird, und diese oxydiren wieder das Schwefligsäuregas zu Schwefelsäure. Das wieder erhaltene Stickoxyd kann bei hinreichender Luft- und Wasserzufuhr die Oxydation von Neuem beginnen. Auf diese Weise lässt sich durch eine bestimmte Stickoxydmenge eine unbegrenzte Menge Schwefligsäuregas in Schwefelsäure umwandeln, wobei nur Wasser und Sauerstoff zugeführt werden müssen [64]). Dieses lässt sich durch einen Versuch in kleinem Maasstabe zeigen, wenn man in einen Kolben, in den urspünglich eine geringe Menge Stickoxyd eingeführt worden war, ununterbrochen Schwefligsäuregas, Wasserdampf und Sauerstoff einleitet. Die Reaktion lässt sich, wenn man nur die ursprünglich genommenen und die entstehenden Körper in Betracht zieht, durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$nSO^2 + nO + (n + m)\ H^2O + NO = nH^2SO^4mH^2O + NO.$$

Diese Gleichung zeigt, dass eine bestimmte Menge Stickoxyd unbegrenzte Mengen von SO^2, O und H^2O in Schwefelsäure überführt und schliesslich in unveränderter Menge wieder erscheint. In der Praxis ist übrigens die Wirkuug des Stickoxydes nicht unbegrenzt; ein Theil desselben löst sich auch bei vorhandenem Ueberschuss

64) Die Wirkung einer geringen Menge NO, welche eine bestimmte chemische Reaktion zwischen grossen Massen anderer Körper ($SO^2+O+H^2O=H^2SO^4$) vermittelt, ist sehr lehrreich, da dieser Fall in seinen Einzelheiten erforscht ist und gezeigt hat, dass bei den sogen. katalytischen oder Kontaktwirkungen intermediäre Reaktionen entdeckt werden können, welche die Erscheinung im Sinne gewöhnlicher chemischer Einwirkungen erklären. Im Grunde reagirt hier der Körper A ($=SO^2$) mit B (O und H^2O) in Gegenwart von C, da letzterer BC bildet, welcher mit A die Verbindung AB gibt und C wieder im freien Zustande erscheinen lässt. C dient hier also als Vermittler, als Ueberträger, ohne dessen Mitwirkung die Erscheinung nicht zu Stande kommen kann. Wie der Kaufmann als Vermittler zwischen Produzenten und Konsumenten tritt, wie der Versuch der Vermittler zwischen den Naturerscheinungen und unserer Vernunft ist und wie das Wort, die Form, das Gesetz nothwendige Vermittler in den sozialen Beziehungen der Menschen zu einander sind, so vermittelt auch das Stickoxyd die gegenseitige Einwirkung von SO^2 und $O+H^2O$.

an Wasser in der Schwefelsäure, so dass selbst bei Anwendung reinen Sauerstoffs die Menge des freien (ungelösten), aktiven Stickoxyds allmählich abnimmt; wird aber, wie dies in der Praxis nothwendig ist, anstatt Sauerstoff Luft vergewandt, so muss der zurückbleibende Stickstoff derselben entfernt (und stets neue Luft zugeführt) werden; der entweichende Stickstoff führt aber das Stickoxyd mit sich fort und dasselbe kann für den Betrieb verloren gehen [65]).

Der eben beschriebene Prozess bildet die Grundlage der **fabrikmässigen Gewinnung der Schwefelsäure** H^2SO^4. Diese, Kammersäure oder englische Schwefelsäure genannte Säure wird in den chemischen Fabriken in grossem Maassstabe dargestellt, da sie die billigste Säure ist und daher zu den verschiedensten Zwecken in bedeutenden Mengen verbraucht wird.

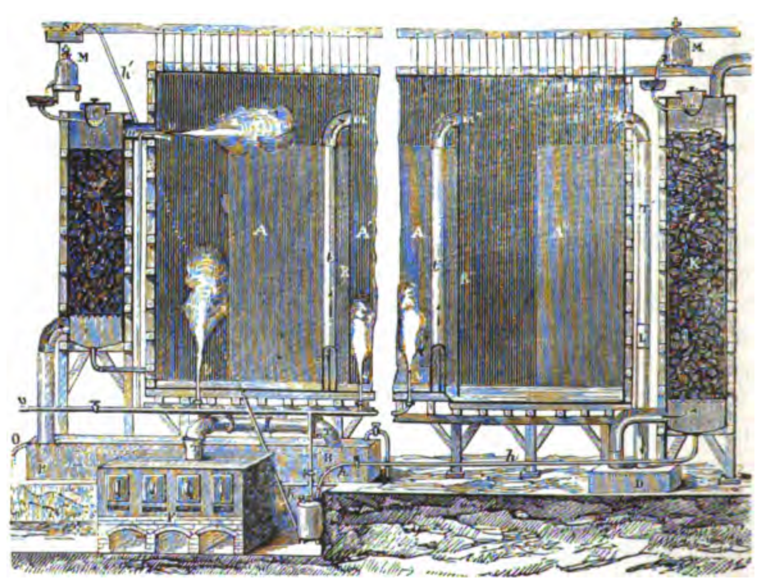


Fig. 82. Bleikammer zur Schwefelsäurefabrikation im Durchschnitte; der mittlere Theil ist weggelassen und nur Anfang und Ende der Kammer zu sehen. Der Koksthurm links am Eingang der Kammer ist Glover's Thurm, der andere rechts am Ende der Kammer Gay-Lussac's Thurm. Die natürliche Grösse beträgt das Hundertfache und mehr der Dimensionen der Figur.

Zur Schwefelsäurefabrikation wird gewöhnlich eine Reihe von Kammern (oder, wie in Fig. 82 abgebildet, eine einzige, durch Scheidewände in mehrere Abtheilungen getheilte Kammer) aus

65) Wird zur Darstellung von Schwefligsäuregas Eisenkies FeS^2 verbrannt, so müssen auf je eine Molekulargewichtsmenge FeS^2 (das Atomgewicht des Eisens ist 56, das des Schwefels 32, also das Molekulargewicht des Eisenkieses 120) sechs Atomgewichtstheile (96 Th.) Sauerstoff zur Umwandlung des Schwefels in Schwefelsäure (um in Gegenwart von Wasser $2H^2SO^4$ zu bilden) und $1^1/_2$ Atomgewichtstheile (24) zur Ueberführung des Eisens in Eisenoxyd Fe^2O^3 verbraucht werden, im Gan-

zusammengelötheten Bleiplatten benutzt. Diese Kammern werden neben einander aufgestellt und mit einander durch Röhren (oder Oeffnungen in den Scheidewänden bei einer einzigen Kammer) in der Weise verbunden, dass die Eintrittsöffnungen oben an dem einen Ende, die Austrittsöffnungen unten an dem entgegengesetzten Ende der Kammer sich befinden. Durch diese Kammern streicht das Gemenge der zur Bildung von Schwefelsäure nöthigen Gase und Dämpfe. Die entstehende Säure fällt auf den Boden der Kammern, rieselt an den Wandungen derselben hinab, fliesst am Boden der Kammern aus der letzten in die erste (daher dürfen die Scheidewände nicht ganz bis an den Boden reichen und wird von hier in die zur Konzentration dienenden Apparate abgelassen. Offenbar müssen daher die Kammern aus einem Material hergestellt sein, das von der Schwefelsäure nicht angegriffen wird. Das Blei ist das einzige von den gewöhnlichen Metallen, das dieser Anforderung entspricht; Eisen, Kupfer, Zink werden von der Schwefelsäure angegriffen, während Glas oder Porzellan zwar der Säure widerstehen, aber bei den Temperaturänderungen, wie sie in den Schwefelsäurekammern vorkommen, springen würden und nur schwer so dicht verbunden werden können, wie Blei; Holz wird bekanntlich von der Schwefelsäure ebenfalls zerstört.

Zur Bildung von Schwefelsäure müssen in die Kammern Schwefligsäuregas, Wasserdampf, Luft und Salpetersäure oder ein anderes Stickstoffoxyd (mit Ausnahme des Stickoxyduls) eingeführt werden. Das Schwefligsäuregas erhält man durch Verbrennen von Schwefel oder Eisenkies. In Fig. 82 zeigt *F* einen Ofen mit 4 Herden zum Rösten des Kieses (d. h. Glühen desselben bei Luftzutritt,

---

zen also 120 Th. Sauerstoff, d. h. eine der Eisenkiesmenge gleiche Quantität Sauerstoff, oder die fünffache Menge Luft. Vier Fünftel dieser Luft betheiligen sich nicht an der Reaktion, da dieselben aus Stickstoff bestehen, und beim Entfernen dieses Stickstoffs wird auch das Stickoxyd fortgetragen. Es gelingt jedoch, dasselbe, wenn auch nicht vollständig, so doch zum grössten Theile, wieder aufzufangen, wenn man die entweichende, noch stickoxydhaltige Luft, durch Substanzen leitet, die Stickstoffoxyde absorbiren. Zu diesem Zwecke kann die Schwefelsäure selbst dienen, wenn sie in Form des Monohydrats H^2SO^4, oder nur mit einem geringem Ueberschuss von Wasser angewandt wird. Eine solche Schwefelsäure löst die Stickstoffoxyde und scheidet sie beim Erwärmen oder bei Zusatz von Wasser wieder aus, da in wässriger Schwefelsäure die Stickstoffoxyde nur wenig löslich sind. Ferner wirkt SO^2 auf die Stickstoffoxyde in Lösung enthaltende Schwefelsäure ein, oxydirt sich auf Kosten von N^2O^3 und führt dasselbe in NO über, das wieder in den Prozess eintritt. Daher wird die Schwefelsäure, welche in K (Fig. 82) die aus den Bleikammern austretenden Stickstoffoxyde absorbirt hat, zum Eingang in die Kammern geleitet, wo sie mit dem eintretenden SO^2 in Berührung kommt und die Stickstoffoxyde wieder in den Kammerprozess einführt. Zu diesem Zwecke dienen die Koksthürme (Gay-Lussac's und Glover's), welche vor und hinter den Kammern eingeschaltet werden.



wobei der Schwefel des Schwefeleisens als Schwefligsäuregas entweicht, während Eisenoxyd zurückbleibt). Die Luft gelangt zuerst in den Ofen und von hier in die Kammern durch Luftlöcher in den Ofenthüren; indem man diese Luftlöcher mehr oder weniger öffnet, regulirt man die Zufuhr von Luft und Sauerstoff. Der Zug in den Kammern wird dadurch hergestellt, dass in dieselben heisse Gase und Dämpfe eintreten, ferner durch die bei der Reaktion erfolgende Temperaturerhöhung in den Kammern und endlich dadurch, dass der zurückbleibende Stickstoff aus der Austrittsöffnung (am oberen Ende des Koksthurmes *K*) in einen hohen neben den Kammern befindlichen Schornstein abzieht. Auf den zur Verbrennung von Schwefel oder Kiesen dienenden Herden (oder einem besonders hierzu eingerichteten) wird auch Salpetersäure aus Schwefelsäure und Natronsalpeter dargestellt. Auf 1 Th. verbrannten Schwefels nimmt man nicht über $\frac{8}{100}$ Th. Salpeter. Aus dem Ofen treten die Dämpfe der Salpetersäure und der höheren Stickstoffoxyde, mit Schwefligsäuregas und Luft gemischt, durch das im Behälter *BB* durch zirkulirendes Wasser gekühlte Rohr *T*, wodurch ihre Temperatur vor dem Eintritt in die Kammern etwas erniedrigt wird, in den (in der Figur links abgebildeten) Thurm, in welchem über Koksstücke aus dem oben befindlichen Reservoir *M* die Schwefelsäure (Nitrose) herab rieselt, welche in dem Thurm *K* (am entgegengesetzten Ende der Kammern) aus den den Kammern entströmenden Gasen die Stickstoffoxyde absorbirt hat. Der Thurm *K* ist ebenfalls mit Koksstücken gefüllt, über dieselben fliesst aus *M* konzentrirte Schwefelsäure (Koks wird von ihr nicht angegriffen), die hierdurch auf einer grossen Fläche ausgebreitet wird und viel Stickstoffoxyde aufnehmen kann. Nachdem die Schwefelsäure diesen Thurm passirt hat und mit Stickstoffoxyden gesättigt ist, gelangt sie durch das Rohr *h* in das neben dem Ofen abgebildete Gefäss, aus welchem sie vermittelst Dampfdruck durch das Rohr h'h' in das Reservoir *M* über dem ersten (vor den Kammern befindlichen) Koksthurm getrieben werden kann. Die in diesen letzteren Thurm aus dem Ofen gelangenden heissen Gase scheiden aus der Nitrose die Stickstoffoxyde aus, die auf diese Weise wieder in den Kammerprozess eingeführt werden, während die von ihnen befreite Schwefelsäure in die Kammern zurückfliesst. In die Kammern tritt also durch die Oeffnung *m* ein Gemenge von Schwefligsäuregas, Luft und Dämpfen von Salpetersäure und Stickstoffoxyden ein; hier trifft es mit dem Wasserdampf zusammen, der an verschiedenen Stellen der Kammer durch Bleiröhren zugeführt wird, und die Reaktion beginnt. Die entstehende Schwefelsäure sammelt sich am Boden und in den nächsten Kammern(oder Abtheilungen) wiederholt sich der Prozess, bis alles Schwefligsäuregas aufgebraucht ist.

Luft wird in etwas grösserer Menge, als zur Reaktion erforderlich ist, eingelassen, damit aus Mangel an Sauerstoff kein unverändertes Schwefligsäuregas zurückbleibe. Das Vorhandensein eines Ueberschusses an Sauerstoff erkennt man an der Farbe der (bei D) aus dem Kammersystem austretenden Gase: sind dieselben von heller Farbe (und enthalten sie Schwefligsäuregas), so fehlt es an Sauerstoff, ist dagegen die dunkle (von Stickstoffdioxyd bedingte) Färbung der Gase sehr intensiv, so zeigt dieses einen grossen Ueberschuss an Sauerstoff an, was ebenfalls schädlich ist, da durch Vergrösserung der Menge des aus der Kammer entweichenden Gases auch der unvermeidliche Verlust an Stickstoffoxyden vergrössert wird[66]).

Das **Stickoxydul** N^2O hat dieselbe Volumzusammensetzung, wie das Wasser[67]): aus zwei Volumen Sauerstoff und einem Volum Stickstoff entstehen zwei Volume Stickoxydul. Man überzeugt sich hiervon

---

66) Nach dieser Methode können in einem Kammernsystem von 5000 Cubikmetern Rauminhalt im Laufe eines Jahres (bei ununterbrochenem Betrieb) bis 2.500.000 Kilogramm Kammersäure, mit einem Gehalt von etwa 60% Monohydrat H^2SO^4 und etwa 40% Wasser, gewonnen werden. Die Schwefelsäurefabrikation hat einen solchen Grad von Vollkommenheit erreicht, dass aus 100 Th. reinen Schwefels zu bis 300 Thln. des Hydrates H^2SO^4 gewonnen werden, während die theoretisch überhaupt mögliche Ausbeute 306 Th. beträgt. Die in den Kammern dargestellte Säure verliert beim Erhitzen Wasser. Sie wird zunächst in Bleipfannen konzentrirt. Hat sie aber einen Gehalt von 75% H^2SO^4 (60° Baumé) erreicht, so greift sie beim Erhitzen schon Blei an und wird daher behufs weiterer Konzentration in Glasretorten oder besondern Platinapparaten (wie weiter unten beim Schwefel beschrieben werden soll) eingedampft.

Die wässerige Säure (von 50° Baumé), welche beim Kammerprozess resultirt, wird als Kammersäure oder englische Schwefelsäure bezeichnet. Häufiger wird die konzentrirte Säure von 60° Baumé gebraucht, in manchen Fällen das Vitriolöl genannte Monohydrat (von 66° Baumé). In Grossbritanien allein beträgt die jährliche Produktion von Schwefelsäure nach dem Kammerprozess über 1000 Millionen Kilogramm. — Die Bildung von Schwefelsäure unter Mitwirkung von Salpetersäure wurde von Drebbel entdeckt, die erste Bleikammer baute Roebuck in Schottland Mitte des vorigen Jahrhunderts. Das Wesen des Prozesses wurde erst im Anfang des laufenden Jahrhunderts durch die Untersuchungen einer Reihe von Chemikern aufgeklärt und von dieser Zeit datiren viele wichtige Verbesserungen in der Praxis der Schwefelsäurefabrikation.

67) Die untersalpetrige Säure NHO, welche dem Stickoxydul als einem Anhydride entspricht, ist in reinem Zustande unbekannt, man kennt aber ihre Salze — die Hyponitrite. Dieselben werden durch Reduktion von Nitriten (und folglich auch Nitraten) mittelst Natriumamalgam dargestellt. Setzt man zu einer abgekühlten Lösung von salpetrigsaurem Alkali dieses Amalgam bis zum Aufhören der Gasentwickelung und, nachdem das überschüssige Alkali durch Essigsäure neutralisirt ist, eine Lösung von salpetersaurem Silber zu, so entsteht ein gelber Niederschlag von in Wasser unlöslichem untersalpetrigsaurem Silber NAgO. Das Salz ist in der Kälte in Essigsäure unlöslich, beim Erhitzen zersetzt es sich unter Ausscheidung von Stickoxydul; wenn das Erhitzen schnell erfolgt, so findet sogar Explosion statt. Schwache Mineralsäuren lösen dasselbe unverändert auf, von starken, z. B. Schwefel- oder Salzsäure, wird es unter Ausscheidung von Stickstoff zersetzt, während in der Lösung salpetrige oder Salpetersäure zurückbleibt. Von andern Salzen der untersal-

nach der allgemeinen Methode der Analyse von Stickstoffoxyden, indem man das Gas durch glühendes Kupfer oder Natrium zersetzt. Das Stickoxydul unterscheidet sich von den übrigen Stickstoffoxyden dadurch, dass es von Sauerstoff direkt nicht oxydirt wird; dagegen kann es aus den höheren Stickstoffoxyden durch die Einwirkung einiger reduzirender Substanzen dargestellt werden. So z. B. gibt ein Gemenge von zwei Volumen Stickoxyd und einem Volum Schwefligsäuregas, wenn es in Berührung mit Wasser und Platinschwamm kommt, Schwefelsäure und Stickoxydul: 2NO +

---

petrigen Säure sind das Blei-, das Kupfer- und das Quecksilber-Salz in Wasser unlöslich. Dies ist alles, was nach den Untersuchungen von Divers über diese Verbindung, welche ihrer Zusammensetzung und ihren Reaktionen nach eine gewisse Aehnlichkeit mit der unterchlorigen Säure besitzt, bekannt ist. Es ist sogar Grund zu der Annahme vorhanden, dass das untersalpetrigsaure Silber eine komplizirtere Zusammensetzung besitzt, also durch die Formel AgNO angegeben wird. Ueberhaupt gehört die untersalpetrige Säure zu den wenig untersuchten Körpern und bleibt daher Vieles in Bezug auf sie zweifelhaft. Offenbar gehört sie schon nach ihrer Bildungsweise zu den Substanzen, welche eine Zwischenstellung zwischen den Wasserstoff- und den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs einnehmen. Wenn die Zusammensetzung der untersalpetrigen Säure NHO ist, so stellt sie möglicherweise Ammoniak NH^3 dar, in welchem zwei Wasserstoffatome durch Sauerstoff ersetzt sind (Seite 288); eine solche Verbindung, welche mit Stickstoff verbundenen Wasserstoff (also Ammoniakwasserstoff) enthält, muss isomer und nicht identisch mit dem wahren Hydrate des Stickoxyduls sein, da ein solches Hydrat den Wasserstoff in Form von Hydroxyl enthalten muss.

Zu den höchst interessanten, aber noch ungenügend bekannten Verbindungen gehört auch das von Curtius (1887) aus dem Diazoessigäther oder besser aus der Triazoessigsäure erhaltene *Amid* oder *Hydrazin* N^2H^4. Curtius und Jay (1889) haben gezeigt, dass Triazoessigsäure CHN^2COHO [deren Molekularformel dreimal grösser ist: $C^3H^3N^6(COHO)^3$] beim Erwärmen mit Wasser oder Mineralsäuren glatt in Oxalsäure und Amid (Hydrazin) gespalten wird: $CHN^2COOH + 2H^2O = (COOH)^2 + N^2H^4$, d. h (empirisch) tritt der Sauerstoff des Wassers an die Stelle des Stickstoffs der Triazoessigsäure. Man erhält hierbei das Amid in Form eines Salzes; dasselbe gibt nämlich mit Säuren (HCl, H^2SO^4) sehr beständige Salze von zwei Typen: N^2H^4HX oder $N^2H^4H^2X^2$. Diese Salze krystallisiren leicht, wirken in sauren Lösungen als starke Reduktionsmittel, unter Ausscheidung von Stickstoff, bilden beim Erhitzen Ammoniumsalze, Stickstoff und Wasserstoff und scheiden mit salpetrigsauren Salzen Stickstoff aus. Das schwefelsaure Salz $N^2H^4H^2SO^4$ ist in kaltem Wasser schwer löslich (3 Th. in 100 Th. Wasser), löst sich aber leicht in heissem Wasser; es besitzt das spezifische Gewicht 1,378 und schmilzt unter Zersetzung bei 254°. Das salzsaure Salz N^2H^42HCl krystallisirt in Oktaëdern, löst sich leicht in Wasser, ist in Weingeist unlöslich, schmilzt bei 198° unter Ausscheidung von HCl und Bildung von N^2H^4HCl, zersetzt sich bei schnellem Erhitzen unter Explosion und scheidet mit Platinchlorid $PtCl^4$ sofort Stickstoff aus unter gleichzeitiger Bildung von $PtCl^2$. Bei der Einwirkung von Alkalien geben die Salze N^2H^42HX ***das Hydrat des Amids***: $N^2H^4H^2O$ — eine rauchende Flüssigkeit, die bei 119° siedet, geruchlos ist, alkalischen Geschmack besitzt, giftig wirkt und in wässeriger Lösung Glas und Kautschuk angreift. Die reduzirenden Eigenschaften des Hydrates sind deutlich aus seinem Verhalten zu den Lösungen von Platin- und Silbersalzen zu ersehen, aus denen es die Metalle reduzirt. Mit HgO explodirt es; mit Aldehyden RO reagirt es direkt unter Bildung von N^2R^2; mit Benzaldehyd z. B. gibt es das sehr beständige, schwerlös-

$SO^2 + H^2O = H^2SO^4 + N^2O$. Auch bei der Einwirkung einiger Metalle, z. B. von Zink [68]), gibt Salpetersäure Stickoxydul, übrigens in diesem speziellen Falle gemischt mit Stickoxyd. Die gewöhnliche Darstellungsmethode des Stickoxyduls beruht auf der Zersetzung von salpetersaurem Ammonium beim Erhitzen, wobei nur Wasser und Stickoxydul entstehen: $NH^3NHO^3 = 2H^2O + N^2O$. Die Zersetzung [69]) geht mit grosser Leichtigkeit vor sich und wird in einem der Apparate, welche zur Darstellung von Sauerstoff oder Ammoniak benutzt werden, d. h. in einer Retorte oder in einem Kolben mit Gasleitungsrohr vorgenommen. Das Erhitzen muss übrigens mit Vorsicht geschehen, da sich sonst durch Zersetzung von NO Stickstoff bilden kann [70]). Das salpetersaure Ammonium darf keinen Salmiak enthalten, damit sich dem Gase kein Chlor beimenge.

Das Stickoxydul ist kein permanentes Gas (seine absolute Siedetemperatur ist $+36^0$), durch Kälte und Druck lässt es sich leicht verflüssigen, bei 15^0 genügt hierzu ein Druck von 40 Atmosphären. Die Verflüssigung wird gewöhnlich mit Hilfe der in Fig. 83 abgebildeten Druckpumpe [71]) vorgenommen. Da flüssiges Stick-

liche, gelbe *Benzalazin* $(C^6H^5CHN)^2$. Weitere Untersuchungen müssen das Verhältniss der dargestellten sehr interessanten Salze zu dem bisher noch nicht isolirten Amid N^2H^4 selbst feststellen. Das Amid muss als ein Körper betrachtet werden, der sich zu NH^3 ebenso verhält, wie H^2O^2 zu H^2O. Das Wasser H(OH) gibt nach dem Substitutionsgesetz, die bestimmt zu erwartende Verbindung (OH)(OH), d. h. Wasserstoffhyperoxyd ist freies Hydroxyl. Ebenso bildet Ammoniak $H(NH^2)$ Hydrazin $(NH^2)(NH^2)$, d. h. den Ammoniakrest oder Amid in freiem Zustande. Wie wir weiter unten sehen werden, ist beim Phosphor die entsprechende Verbindung P^2H^4, als flüssiger Phosphorwasserstoff, längst bekannt.

68) Bemerkenswerth ist der Umstand, dass galvanisch ausgeschiedenes Kupfer mit einer 10-procentigen Lösung von Salpetersäure Stickoxydul liefert, während bei Anwendung von gewöhnlichem Kupfer Stickoxyd entsteht. Dies zeigt, dass selbst der physikalische und mechanische Zustand der Körper, d. h. die Kontaktverhältnisse auf den Verlauf der Reaktionen einen Einfluss üben.

69) Diese Zersetzung wird von einer Entwickelung von etwa 25000 cal. auf die durch die Formel NH^4NO^3 ausgedrückte Menge begleitet. Daher erfolgt sie mit grosser Leichtigkeit, unter Umständen selbst mit Explosion.

70) Um das möglicher Weise dem Stickoxydul beigemengte Stickoxyd abzusondern, leitet man das Gas durch eine Lösung von Eisenvitriol. Da Stickoxydul in kaltem Wasser leicht löslich ist (bei 0° lösen 100 Vol. Wasser 130 Vol. N^2O, bei 20° 67 Vol.), so wird es über warmem Wasser aufgefangen. Die Löslichkeit der Stickoxyduls ist bedeutend grösser, als die des Stickoxyds, was auch mit der leichteren Verflüssigbarkeit des ersteren vollkommen im Einklang steht.

71) Faraday erhielt flüssiges Stickoxydul auf ähnliche Weise, wie flüssiges Ammoniak: er erhitzte trocknes salpetersaures Ammonium in dem einen Schenkel eines gebogenen zugeschmolzenen Glasrohres bei gleichzeitiger Abkühlung des anderen Schenkels. Es bilden sich in solchem Falle zwei Flüssigkeitsschichten: unten Wasser, oben flüssiges Stickoxydul. Der Versuch verlangt übrigens die grösste Vorsicht, da die Dampftension des Stickoxyduls in feuchtem Zustande sehr bedeutend ist, nämlich (nach Regnault), bei $+10° = 45$ Atm., bei $0° = 36$ Atm., bei $-10° = 29$ Atm., bei $-20° = 23$ Atm. Bei $-92°$ siedet das flüssige Stickoxydul, bei dieser Temperatur ist also die Tension $= 1$ Atm.

oxydul auf diese Weise relativ leicht erhältlich ist und beim Verdampfen starke Abkühlung zu bewirken vermag[72]), so wird es (ebenso wie verflüssigte Kohlensäure) sehr häufig bei Untersuchungen, welche niedrige Temperaturen erfordern, benutzt. In flüssigem Zustande bildet das Stickoxydul eine sehr bewegliche, farblose, die Haut ätzende Flüssigkeit, welche in der Kälte weder metallisches Kalium, noch Phosphor, noch Kohle oxydirt und deren spezifisches Gewicht etwas geringer, als das des Wassers ist (0,94). Beim Verdampfen von flüssigem Stickoxydul unter dem Rezipienten der Luftpumpe sinkt die Temperatur auf—100° und die Flüssigkeit erstarrt zu einer schneeartigen Masse, in welcher durchsichtige Krystalle erscheinen. Quecksilber erstarrt sofort, wenn es mit dem verdampfenden flüssigen Stickoxydul in Berührnng kommt[73]).

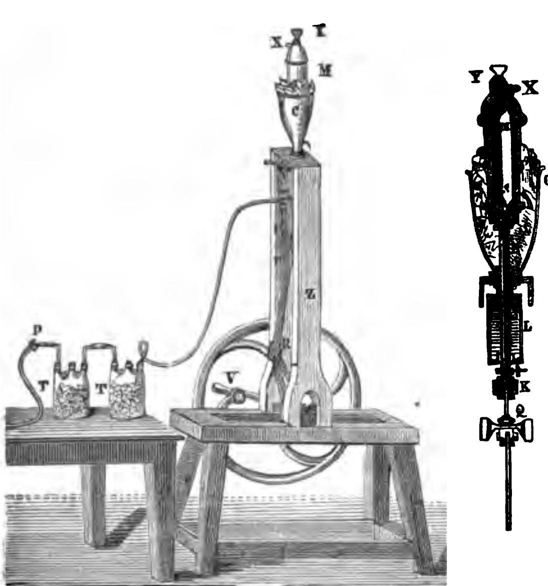


Fig. 83. Natterers Apparat zur Darstellung von flüssigem Stickoxydul oder flüssiger Kohlensaüre. Das in den Gefässen *T,T* getrocknete Gas gelangt durch ein Rohr in die Druckpumpe *B* (welche auf dem rechts besonders abgebildeten Vertikalschnitt des oberen Theiles des Apparates zu sehen ist). Der Kolben der Druckpumpe wird durch den Hebelarm *R* und das Schwungrad *V* in Bewegung gesetzt. Beim Hinaufziehen des Kolbens wird das Gas in das schmiedeiserne Gefäss *M* gepresst und hier verflüssigt. Das Austreten des Gases aus *M* verhindert das Ventil S, das nur nach innen sich öffnet. Das Gefäss und die Pumpe werden durch Eis, welches sich im Trichter *G* befindet, abgekühlt. Wenn das Gas verflüssigt ist, wird das Gefäss *M* abgeschraubt; beim Oeffnen des Schraubenhahnes *Y* fliesst die Flüssigkeit aus dem Rohr *X* aus. 1/20.

In die Athmungsorgane (und folglich in das Blut) eingeführt,

72) Wenn flüssiges Stickoxydul bei demselben Druck verdampft wie flüssige Kohlensäure, so bedingt es fast dieselbe oder selbst eine etwas grössere Temperatur-Erniedrigung als diese letztere. So z. B. bewirkt CO^2 bei 25 mm. Druck eine Abkühlung auf —115°, N^2O auf —125° (nach Dewar). Die nahe Uebereinstimmung der Eigenschaften dieser beiden Körper in flüssigem Zustande, die sich sogar auf ihre absoluten Siedetemperaturen erstreckt ($CO^2 = +32°$, $N^2O = +36°$), ist um so bemerkenswerther, als beide Gase ein und dasselbe Molekulargewicht besitzen = 44 (s. Kap. IV, Anm. 10 und Kap. VII).

73) Sehr charakteristisch ist der Versuch der gleichzeitigen Verbrennung und sehr starken Abkühlung, der sich mit Hilfe von flüssigem Stickoxydul ausführen lässt: giesst man in ein weites Glasrohr flüssiges Stickoxydul und darauf Quecksilber, so erstarrt letzteres; wirft man nun auf das flüssige Stickoxydul eine glühende Kohle, so verbrennt diese mit leuchtender Flamme unter starker Wärmeentwickelung.

bewirkt das Stickoxydul eine besondere Art von Rausch und Heiterkeit, denen lebhafte Bewegungen folgen; daher erhielt dieses Gas, das Priestley 1776 entdeckte — den Namen «*Lustgas*». Bei längerem Einathmen verursacht es Gefühllosigkeit (Anästhesie, wie das Chloroform) und wird daher in der zahnärztlichen und geburtshilflichen Praxis als anästhesirendes Mittel bei Operationen angewandt.

Das Stickoxydul zerfällt leicht beim Erwärmen und beim Einwirken elektrischer Funken in Stickstoff und Sauerstoff. Hierdurch erklärt es sich, dass viele Körper, die im Stickoxyd nicht brennbar sind, im Stickoxydul leicht verbrennen. In der That, wenn das Stickoxyd Sauerstoff abgibt, so verbindet sich der unzersetzte Theil desselben sofort mit diesem letzteren zu NO^2, während das Stickoxydul sich weiter mit Sauerstoff direkt nicht verbinden kann [74]). Ein Gemenge von Stickoxydul mit Wasserstoff explodirt wie Knallgas, natürlich entsteht dabei neben Wasser freier Stickstoff: $N^2O + H^2 = H^2O + N^2$. Das Volum des nach der Explosion zurückbleibenden Stickstoffs ist gleich dem ursprünglichen Volum des Stickoxyduls, sowie dem des Wasserstoffs, der sich mit dem Sauerstoff verbindet; es ersetzen sich also gleiche Volume von Stickstoff und Wasserstoff. Durch ins Glühen gebrachte Metalle wird das Stickoxydul ebenfalls sehr leicht zersetzt. Schwefel, Phosphor, Kohle brennen in dem Gase, jedoch mit weniger leuchtender Flamme, als im Sauerstoffe. Bei solchen Verbrennungen in Stickoxydul wird mehr Wärme entwickelt, als bei der Verbrennung derselben Körper in Sauerstoff; dieses zeigt auf das Unverkennbarste, dass die Bildung des Stickoxyduls aus Stickstoff und Sauerstoff unter Wärmeaufnahme stattfindet, denn sonst bliebe es unerklärlich, woher der Ueberschuss an entwickelter Wärme bei der Verbrennung in Stickoxydulgas stammt. Wird ein gegebenes Volum Stickoxydul durch ein Metall z. B. Natrium zersetzt und nach vollständiger Zersetzung und Erkaltung das Volum des zurückbleibenden Stickstoffs gemessen, so zeigt es sich, dass dasselbe dem des ursprünglich genommenen Stickoxyduls gleich ist; der Sauerstoff lagert sich also bei der Bildung von Stickoxydul, so zu sagen, zwischen die Atome des Stickstoffs, ohne das Volum dieses letzteren zu vergrössen.

---

74) Im nächsten Kapitel werden wir die Volumzusammensetzung der Stickstoffoxyde betrachten, wobei dann auch der Unterschied zwischen Stickoxydul und Stickoxyd klar werden wird. Das Stickoxydul entsteht unter Volumkontraktion, das Stickoxyd nicht, denn bei der Bildung desselben ist das Volum des entstandenen Gases gleich der Summe der Volume des Stickstoffs und Sauerstoffs. Wenn die Oxydation von Stickoxydul zu Stickoxyd direkt erfolgte, würden zwei Volume des ersteren mit 1 Vol. Sauerstoff nicht 3, sondern 4 Vol. Stickoxyd geben. Diese Verhältnisse müssen beim Vergleichen der calorischen Bildungsäquivalente, der Fähigkeit Verbrennung zu unterhalten und anderer Eigenschaften von NO und N^2O in Betracht gezogen werden.

Siebentes Kapitel.

Molekeln und Atome. Gesetze von Gay-Lussac und Avogadro-Gerhardt.

Wasserstoff verbindet sich mit Sauerstoff in der Weise, dass auf zwei Volume des ersteren Gases ein Volum des letzteren kommt. Nach demselben Volumverhältniss ist auch das Stickoxydul zusammengesetzt: es besteht aus zwei Volumen Stickstoffgas und einem Volum Sauerstoffgas. Wird Ammoniak durch elektrische Funken in seine Bestandtheile zerlegt, so überzeugt man sich leicht davon, dass es auf ein Volum Stickstoff drei Volume Wasserstoff enthält. Ueberhaupt zeigt es sich, jedesmal, wenn ein zusammengesetzter Körper in seine Bestandtheile zerlegt wird und die Gasvolume, welche hierbei entstehen, ermittelt werden, dass diese Bestandtheile im gas- oder dampfförmigen Zustande stets Volume einnehmen, die in einem sehr einfachen multiplen Verhältniss zu einander stehen. Am Wasser, dem Stickoxydul u. a. lässt sich dies leicht direkt beobachten; in den meisten Fällen jedoch, besonders bei Stoffen, die wenn auch flüchtig (d. h. in den Gas- oder Dampfzustand überführbar), doch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, ist eine direkte Beobachtung der Gasvolume der Bestandtheile sehr schwierig. Es lässt sich aber auch in diesen Fällen die Volumzusammensetzung im gasförmigen Zustande leicht ermitteln, wenn die Dichten der betreffenden Körper im Gas- oder Dampfzustande bekannt sind. Das Volum eines Körpers ist direkt proportional seinem Gewicht und umgekehrt proportional seiner Dichte; wenn folglich die Gewichtsmengen der an einer Reaktion betheiligten Körper durch die Dichte derselben im Gas- oder Dampfzustande dividirt werden, so erhält man Quotienten, die in demselben Verhältniss zu einander stehen, wie die Gasvolume der reagirenden Körper [1]). So z. B. ent-

1) Bezeichnet man durch P das Gewicht, durch D die Dichte und durch V das Volum, so ist:

$$\frac{P}{D} = kV,$$

wobei k ein Koëffizient ist, der vom System, in welchem P, D und V ausgedrückt werden, abhängt. Ist D das Gewicht eines Cubikmaasses der betreffenden Substanz, bezogen auf ein gleiches Cubikmaass Wasser, und ist das Cubikmaass eines Gewichtstheiles Wasser als Einheit der Volume angenommen, wie im metrischen System (Kap. 1, Anm. 9), so ist $k = 1$. Uebrigens, wie auch die Grösse von k sei, beim Vergleich der Volume hebt sich diese Grösse auf, da nicht absolute, sondern relative Volume in Betracht kommen. In diesem Kapitel, wie in dem ganzen Werke sind die Gewichte P, wenn es sich um absolutes Gewicht handelt, in Grammen



steht das Wasser aus 1 Gewthl. Wasserstoff und 8 Gewthl. Sauerstoff. Die Dichte des Wasserstoffgases ist 1, die des Sauerstoffgases 16, folglich sind die Volume (oder Quotienten der Gewichtsmengen durch die Gasdichten) 1 und $^1/_2$. Diese Berechnung zeigt also, wie die direkte Beobachtung, dass im Wasser auf 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Wasserstoff enthalten sind. Ebenso berechnet sich, da das Stickoxyd aus 14 Gewthl. Stickstoff und 16 Sauerstoff besteht und die (auf Wasserstoff bezogene) Gasdichte des ersteren 14, des letzteren 16 beträgt, dass die Volume dieser beiden Gase, welche zur Bildung von Stickoxyd zusammentreten, sich wie 1 : 1 verhalten. Das Stickoxyd stellt also eine Verbindung gleicher Volume Stickstoff und Sauerstoff dar. Nehmen wir endlich das Stickstoffdioxyd. Im vorhergehenden Kapitel haben wir gesehen, dass die Dichte von NO^2 erst über 135° konstant und (auf Wasserstoff bezogen) gleich 23 wird; die direkte Bestimmung der Volumzusammensetzung dieser Verbindung müsste also bei einer relativ hohen Temperatur ausgeführt werden, was schwierig ist. Die Analyse zeigt uns aber, dass NO^2, wie es die Formel ausdrückt, aus 14 Gewthl Stickstoff und 32 Sauerstoff besteht, welche 46 Gewthl. Stickstoffdioxyd bilden; da uns die Dichten dieser drei Gase bekannt sind, so berechnet sich, dass 1 Vol. Stickstoff mit 2 Vol. Sauerstoff — 2 Vol. Stickstoffdioxyd bilden.

Wenn also die Gewichtsmengen der Körper, welche sich an einer Reaktion betheiligen oder einen zusammengesetzten Körper bilden, und die Gas- oder Dampfdichten [2]) dieser Körper bekannt

---

ausgedrückt, bei relativem Gewichte z. B als Ausdruck der chemischen Zusammensetzung, ist das Gewicht des Wasserstoffatoms als Einheit angenommen. Die Gasdichten sind ebenfalls auf Wasserstoff bezogen; die Volume V sind, wenn es sich um absolute handelt, in metrischen Maasen (Cubikcentimetern, Cubikmetern u. s. w.) ausgedrückt; da, wo sie sich auf chemische Umwandlungen beziehen, d. h. relative Volume darstellen, ist das Volum eines Atoms Wasserstoff oder eines Gewichtstheiles desselben =1 gesetzt und alle Volume sind in diesen Einheiten ausgedrückt.

2) Da die Volumverhältnisse der Gase und Dämpfe, nächst den Gewichtsverhältnissen, das wichtigste Gebiet unseres chemischen Wissens und die Grundlage der chemischen Forschung bilden und da sie aus den Dichten bestimmt werden, so sind die **Methoden zur Bestimmung der Dampfdichte** (und — was dasselbe ist — der Gasdichte) für die Chemie von grösster Bedeutung. Diese Methoden werden ausführlich in den Lehrbüchern der Physik, der physikalischen und analytischen Chemie beschrieben, wir beschränken uns daher auf die Anführung der allgemeinen Prinzipien, auf denen dieselben begründet sind.

Wenn wir bei der Temperatur t und dem Drucke h das Volum v des Dampfes der Gewichtsmenge p eines Körpers bestimmt haben, so finden wir direkt die Dichte des Dampfes, wenn wir p durch das Gewicht des Volums v Wasserstoff bei t und h dividiren (wenn die Dichte auf Wasserstoff bezogen wird, s. Kap. II, Anm. 23). Die zwei letzteren Grössen (die Temperatur t und der Druck h) werden durch das Thermometer, das Barometer und die Höhe des Quecksilbers oder einer andern, das Gas absperrenden Flüssigkeit direkt angegeben, bedürfen also keiner weiteren Erläuterung. Es muss nur Folgendes bemerkt werden: 1) Für leicht flüchtige Flüssigkeiten ist es



sind, so lassen sich immer durch einfache Rechnung die Volume derselben finden. Die Untersuchung der Volumverhältnisse (durch

nicht schwer ein Bad von genügend konstanter Temperatur herzustellen, dennoch ist es besser (besonders wegen der Unrichtigkeit der Thermometer) ein Mittel von wirklich konstanter Temperatur zu wählen. Man benutzt daher schmelzende Substanzen, z. B. Eis (0°), schmelzende Krystalle von essigsaurem Natrium (+ 56°) u. s. w. oder, noch häufiger, Dämpfe einer Flüssigkeit von bestimmtem Siedepunkt, und beobachtet den Druck, unter welchem die Flüssigkeit siedet, um auf diese Weise die Temperatur ihrer Dämpfe zu kennen. Zu diesem Zwecke sind in diesem Werke die Siedetemperaturen des Wassers (Kap. I, Anm. 11) und anderer leicht erhältlicher Flüssigkeiten (Kap. II, Anm. 27) bei verschiedenem Drucke angeführt. 2) Was die Temperaturen, welche über 300° liegen (bei niedrigeren lassen sich noch Quecksilberthermometer benutzen) betrifft, so wird die Konstanz derselben, die bei der Dampfdichtebestimmung nöthig ist, (um das



Fig. 84. Apparat zur Dampfdichtebestimmung nach Dumas. In den Glasballon bringt man eine kleine Menge der Flüssigkeit, deren Dampfdichte bestimmt werden soll, und erhitzt ihn in einem Wasser- oder Oelbade auf eine Temperatur, welche über dem Siedepunkt der Flüssigkeit liegt. Nachdem alle Flüssigkeit in Dampf verwandelt ist und dieser die Luft aus dem Ballon gänzlich verdrängt hat, wird der Ballon zugeschmolzen und gewogen. Hierauf wird der Rauminhalt des Ballons bestimmt und auf diese Weise das Volum in Erfahrung gebracht, welches ein bestimmtes Gewicht des Dampfes bei einer bestimmten Temperatur einnimmt.

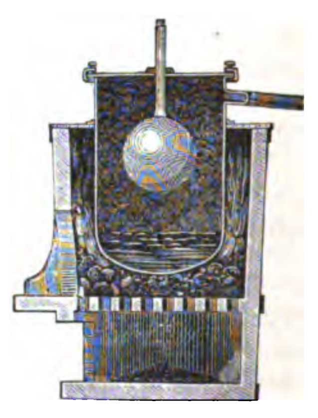


Fig. 85. Apparat von Deville und Troost zur Bestimmung der Dampfdichte von hochsiedenden Körpern nach der Methode von Dumas. Ein Porzellanballon mit der Substanz, deren Dampfdichte bestimmt werden soll, wird in den Dämpfen von Quecksilber (360°), Schwefel (448°), Cadmium (770°) oder Zink (1040°) erhitzt. Der Ballon wird im Knallgasgebläse zugeschmolzen.

Volum in einem Raume messen zu können, der die beobachtete Temperatur angenommen hat), am einfachsten unter Anwendung der Dämpfe hochsiedender Flüssigkeiten erreicht. So z. B. erhält man in den Dämpfen von siedendem Schwefel (bei gewöhnlichem Atmosphärendruck) eine Temperatur von 448°, in den Dämpfen von Fünffachschwefelphosphor 518°, in denen von Chlorzinn 606°, von metallischem Cadmium 770°, von metallischem Zink 930° (nach Violle u. a.) oder 1040° (nach Deville) u. s. w. 3) Am genauesten lässt sich die Temperatur mittelst des Wasserstoffthermometers bestimmen, wobei aber zu beachten ist, dass Wasserstoffgas durch glühendes Platin diffundirt; eventuell wird daher Stickstoff benutzt. 4) Die Temperatur der Dämpfe, deren Dichte man bestimmt, muss jedenfalls um einige Grade höher sein, als der Siedepunkt der Flüssigkeit, damit nicht die geringste

direkte Messung oder durch Berechnung aus den Gewichten und Gasdichten) bei den verschiedensten chemischen Reaktionen, welche

Menge derselben flüssig bleiben kann. Aber auch unter diesen Bedingungen bleibt die Dampfdichte bei Aenderungen der Temperatur nicht immer konstant, wie dies der Fall sein müsste, wenn das Ausdehnungsgesetz der Gase und Dämpfe vollkommen genau wäre (Kap. II, Anm. 25) und in den Dämpfen keine physikalischen und chemischen Umwandlungen, wie wir sie am NO^2 (Kap. VI) kennen gelernt, stattfinden würden. Da nun die *konstanten*, d. h. mit der Temperatur sich nicht verändernden Dichten von besonderer Wichtigkeit sind, so muss bei Dampfdichtebestimmungen stets die Möglichkeit eines Einflusses der Temperatur auf die Dichte im Auge behalten werden. 5) Gewöhnlich werden, der Bequemlicheit halber, die Dampfdichten bei dem durch das Barometer angegebenen Atmosphärendruck bestimmt. Bei Körpern die schwer flüchtig sind oder bei der Siedetemperatur sich zersetzen oder überhaupt verändern, ist es jedoch nützlich und selbst nothwendig die Bestimmungen unter geringerem Drucke auszuführen, unter erhöhtem Drucke dagegen bei Körpern, welche sich unter geringem Drucke zersetzen. 6) In vielen Fällen ist es wichtig, die Dampfdichte in Gegenwart anderer Gase zu bestimmen, d. h. unter dem Partialdruck, der gefunden wird, wenn das Volum des Gemenges und das des beigemengten Gases bekannt ist (s. Kap. I, Anm. 1). Diese Methode ist von grösster Bedeutung bei Körpern, welche sich leicht zersetzen, da in der Atmosphäre eines der Zersetzungsprodukte der Körper nach den Gesetzen der Dissoziation unzersetzt bleiben kann. So hat z. B. Würtz die Dampfdichte von PCl^5 in Gegenwart von PCl^3-Dämpfen bestimmt. 7) Aus dem Beispiel von NO^2 ist ersichtlich, dass eine Veränderung des Druckes auch eine Veränderung der Dichte nach sich ziehen kann, indem sie die Zersetzung befördert oder hemmt; daher können manchmal bei einer gewissen Erhöhung der Temperatur und Verminderung des Druckes (bei variabler Dichte) konstante Resultate erlangt werden und wenn bei Aenderungen von Temperatur und Druck über eine bestimmte Grenze hinaus keine Aenderungen in der Dichte mehr stattfinden (wenigstens in merklichem, die Versuchsfehler überschreitendem Masse), so befindet sich die Substanz in einem *gasförmigen und sich nicht ändernden*

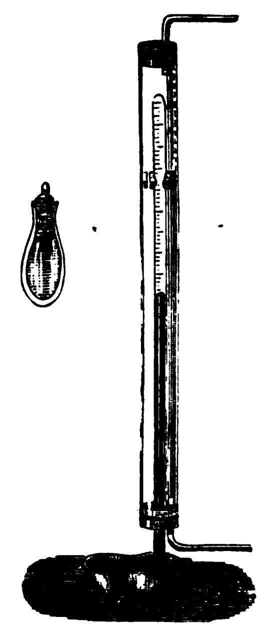


Fig. 86. Apparat von Hofmann zur Dampfdichtebestimmung. Das innere, etwa 1 m. lange, mit Theilungen versehene und kalibrirte Rohr wird mit Quecksilber gefüllt und in einer Quecksilberwanne umgestülpt. In die barometrische Leere bringt man nun in einem Fläschchen, (das links in nat. Gr. abgebildet ist) eine gewogene Menge der Flüssigkeit, deren Dampfdichte bestimmt werden soll. Durch das äussere weite Rohr werden Dämpfe von siedendem Wasser, Amylalkohol u. a. m. geleitet und auf diese Weise der Dampf im inneren Rohre auf eine bestimmte Temperatur gebracht, bei welcher das Volum des Dampfes gemessen wird.

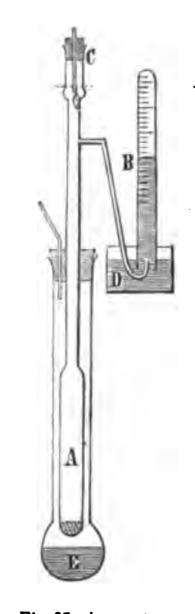


Fig 87. Apparat von V. Meyer zur Dampfdichtebestimmung. Das Rohr *A* wird in den Dämpfen einer konstant siedenden Flüssigkeit (die sich in *E* befindet) erhitzt. Durch den Pfropfen *C* wird eine Ampulle mit der abgewogenen Flüssigkeit, deren Dampfdichte bestimmt werden soll, eingeführt. Die verdrängte Luft wird im Cylinder *B* über der Wasserwanne *D* gesammelt.

zur Bildung von bestimmten chemischen Verbindungen führen, zeigt nun, dass die Volume der reagirenden Körper im Gas- oder Dampf-

---

Zustande. Nur für solche Dichten gelten die weiter zu entwickelnden Gesetze. Die meisten flüchtigen Körper besitzen übrigens bei Temperaturen, welche dem Siedepunkte nicht zu nahe liegen, bei welchen aber noch keine Zersetzung stattfindet, konstante Dampfdichten. So z. B. bleibt die Dichte des Wasserdampfs unverändert von der gewöhnlichen Temperatur an bis zu der von 1000° (für höhere Temperaturen gibt es keine zuverlässigen Bestimmungen) und bei Druck von unter einer Atmosphäre bis zu mehreren Atmosphären. Werden dagegen bei Veränderungen des Druckes und der Temperatur bedeutende Dichteänderungen beobachtet, so ist dies ein Hinweis darauf, dass die Substanz im dampfförmigen Zustande chemische Umwandlungen erleidet oder wenigstens, dass Abweichungen von den Gesetzen von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac (für die Ausdehnung der Gase durch Wärme) vorliegen. In gewissen Fällen ist die Scheidung der auf die erstere Ursache zurückzuführenden Abweichungen von den letzteren nur unter Annahme willkürlicher Hypothesen möglich.

Was die Methoden der Bestimmung von p (Gewicht) und v (Volum) zur Ermittelung der Dichte anbetrifft, so lassen sich dieselben auf drei Hauptmethoden zurückführen: die Wägungsmethode (wobei ein gegebenes Volum gewogen wird), die volumetrische Methode (wobei das Volum eines gegebenen Gewichts der Substanz gemessen wird) und die Verdrängungsmethode, eigentlich ebenfalls eine volumetrische, da ein bekanntes Gewicht der Substanz genommen und das Volum der von ihren Dämpfen verdrängten Luft bei bekannten Temperatur- und Druckbedingungen gemessen wird.

Die Wägungsmethode ist die zuverlässigste und in historischer Beziehung wichtigste. Als deren Typus kann **die Methode von Dumas** dienen. Man benutzt gewöhnlich ein kugelförmiges Gefäss, einen Ballon (wie in Fig. 84 und 85 dargestellt), in welchen ein Ueberschuss der Substanz gebracht wird (d. h. eine grössere Menge, als diejenige, deren Dampf das Gefäss füllen würde). Der Ballon wird auf eine über den Siedepunkt der Substanz gehende Temperatur erhitzt, wobei die Substanz in Dampf übergeht, welcher die Luft aus dem Ballon verdrängt und denselben anfüllt. Wenn keine Luft und kein Dampf mehr aus dem Ballon austreten, wird er zugeschmolzen oder auf andere Weise verschlossen und nach dem Erkalten das Gewicht des im Ballon zurückgebliebenen Dampfes und sein Volum bei t^0 und dem Druck h bestimmt: ersteres findet man entweder durch direktes Wägen des Ballons mit den Dämpfen, unter Anbringung der erforderlichen Korrekturen auf die verdrängte Luftmenge und unter Abzug des Gewichtes des Ballons, oder man bestimmt die Menge der in Dampfform übergegangenen Substanz auf chemischem Wege; letzteres, d. h. das Volum, ergibt sich aus dem Rauminhalt des Ballons

Die volumetrische Methode, welche zuerst von Gay-Lussac angewandt und später von Hofmann u. and. modifizirt wurde, besteht darin, dass man in eine mit Theilungen versehene und auf t^0 erhitzte Glasglocke oder einfach in die Barometerleere. wie in Fig. 86 dargestellt, eine gewogene Menge Substanz bringt (in einer Ampulle, d. h. einem kleinen Fläschchen, welches mit einem Stöpsel verschlossen oder zugeschmolzen gewogen wird; in letzterem Falle muss das Fläschchen beim Erhitzen im leeren Raum zerspringen; natürlich darf mit der Flüssigkeit keine Luft mit eingeführt werden) und dann das Volum bestimmt, welches die Dämpfe der Substanz einnehmen, während der Raum, in welchem sie sich befinden, auf eine bestimmte Temperatur t^0 erwärmt ist.

Die **Verdrängungsmethode**, welche von Victor Meyer vorgeschlagen wurde, besteht darin, dass in einem Raume A, der von den Dämpfen einer in E befindlichen konstant siedenden Flüssigkeit umgeben ist, Luft (oder ein anderes Gas) auf eine bestimmte Temperatur t erhitzt wird und, nachdem dies geschehen, in diesen Raum eine Ampulle mit einer gewogenen Menge der Substanz geworfen wird. Die Substanz

zustande [3]) entweder einander gleich sind oder in einem einfachen multiplen Verhältniss zu einander stehen. Dieses **erste von Gay-Lussac aufgestellte Gesetz** kann folgendermassen formulirt werden: *Die Mengen der auf einander chemisch einwirkenden Körper nehmen, bei gleichen physikalischen Bedingungen, im gas- oder dampfförmigen Zustande entweder gleiche oder in einem einfachen multiplen Verhältnisse zu einander stehende Volume ein.* Dieses Gesetz gilt nicht nur für einfache, sondern auch für zusammengesetzte Körper, wenn dieselben in chemische Verbindung mit einander treten. So z. B. verbindet sich ein Volum Ammoniakgas mit einem gleichen Volum Chlorwasserstoffgas. Bei der Bildung von Salmiak NH^4Cl betheiligen sich in der That 17 Gewthl. Ammoniak NH^3, das $8^1/_2$-mal dichter als Wasserstoff ist, und 36,5 Gewthl. HCl, dessen Dichte, auf Wasserstoff bezogen, $18^1/_4$ beträgt; dividiren wir die Gewichtsmengen durch die entsprechenden Dichten, so finden wir, dass zwei Volume NH^3 mit ebenfalls zwei Volumen HCl sich verbinden. Die Volume der sich mit einander verbindenden zusammengesetzten Körper sind also in diesem Falle gleich. Da das Gay-

verwandelt sich sofort in Dampf und verdrängt einen Theil der Luft in den Messcylinder *E*. Aus dem Volum dieser Luft bestimmt man ihre Menge und aus dieser das Volum, welches sie bei t^0 einnimmt; dieses letztere Volum ist auch das der Dämpfe. Die Anordnung des Apparates ist in allgemeinen Umrissen in Fig. 87 dargestellt.

3) Dämpfe und Gase folgen (wie im Kap. II ausgeführt) ein und denselben Gesetzen, die aber nur annähernd zutreffen. Um die weiter unten besprochenen Gesetze abzuleiten, muss selbstverständlich nur der möglichst vollkommene (d. h. von dem flüssigen entfernte) gasförmige Zustand bei chemischer Unveränderlichkeit in Betracht gezogen werden, d. h. ein Zustand, bei dem *die Dampfdichte konstant ist* und das Volum des gegebenen Gases oder Dampfes sich bei Druck- und Temperaturänderungen auf dieselbe Weise verändert, wie das Volum des Wasserstoffs, der Luft u. s. w. Dieses muss im Auge behalten werden, um den engen Zusammenhang der weiter unten entwickelten Gesetze mit den Gesetzen der Volumänderungen der Gase durch Druck und Wärme zu erkennen. Da aber diese letzteren Gesetze nicht genau, sondern nur annähernd richtig sind (Kap. II), so gilt dasselbe auch von den hier zu betrachtenden Gesetzen und, da es möglich ist, genauere, der Wirklichkeit noch näher kommende Gesetze der Aenderungen von v unter dem Einflusse von p und t aufzustellen (z. B. das durch die van der Waals'sche Formel ausgedrückte Kap. II, Anm. 33), so lassen sich auch genauere Ausdrücke für das Verhältniss zwischen der Zusammensetzung und der Dichte von Gasen und Dämpfen finden. Doch müssen wir, um gleich hier einen Zweifel an der Allgemeinheit der Volumgesetze nicht aufkommen zu lassen, bemerken, dass die Dichte solcher Gase, wie Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure u. s. w. und solcher Dämpfe, wie die des Quecksilbers und des Wassers (soweit die Genauigkeit unserer Methoden geht) innerhalb weiter Temperaturgrenzen *konstant bleibt*—von der gewöhnlichen Temperatur an bis zur Weissglühhitze. Bei Druckänderungen bleibt die Dichte konstant selbst da, wo die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz schon sehr bedeutend sind. Zu dieser Annahme führen die von mir in meiner Arbeit über die Elastizität der Gase (Bd. I, S. 9, in russ. Sprache) gegebenen Daten; dieselben sind aber noch zu vereinzelt um ein positives Urtheil zu gestatten.



Lussac'sche Gesetz nicht nur auf einfache, sondern auch auf zusammengesetzte Körper Anwendung findet, so muss es folgende allgemeinere Fassung erhalten: **die Reaktionen finden zwischen kommensurablen Volumen der Dämpfe der reagirenden Körper statt**[4]).

Die Gesetze der Verbindungsvolume und der multiplen Proportionen wurden fast gleichzeitig, aber unabhängig von einander, ersteres in Frankreich von Gay-Lussac, letzteres in England von Dalton entdeckt. Im Sinne der atomistischen Hypothese besagt das Gay-Lussac'sche Gesetz, dass die Atommengen der einfachen Körper entweder gleiche oder in einem einfachen multiplen Verhältnisse zu einander stehende Volume einnehmen.

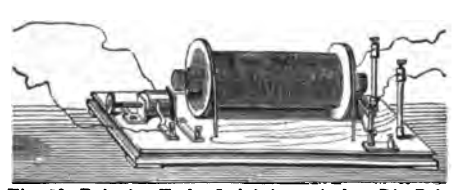


Fig. 88. Ruhmkorff'sche Induktionsspirale. Die Pole der inneren Rolle werden mit denen einer galvanischen Batterie und die Pole der äusseren Rolle mit den Platindrähten des Eudiometers verbunden.

Das erste Gesetz von Gay-Lussac bringt das Verhältniss der Gasvolume der Bestandtheile zusammengesetzter Körper zum Ausdruck, während das Verhältniss der Volume dieser Bestandtheile zu dem Volum des aus ihnen entstehenden zusammengesetzten Körpers den Gegenstand des zweiten Gesetzes bildet. Dieses letztere Verhältniss kann in einigen Fällen durch direkte Beobachtung festgestellt werden. Um z. B. das Volum des Wassers, welches aus einem Volum Sauerstoff und zwei Volumen Wasserstoff entsteht, zu bestimmen, kann der in Fig. 89 abgebildete Apparat benutzt werden. Derselbe besteht aus einem U-förmig gebogenen Rohr ED, von dessen Schenkeln der eine — D zugeschmolzen, der andere — E offen ist. In dem Schenkel D sind, wie in einem Eudiometer, zwei Platindrähte eingeschmolzen. Das Rohr wird mit Quecksilber gefüllt und darauf ein geringes Volum Knallgas, das durch Zersetzung von Wasser dargestellt wird, eingeführt. Dieses Gasgemisch enthält also in je drei Volumen zwei Volume Wasserstoff und ein Volum Sauerstoff.

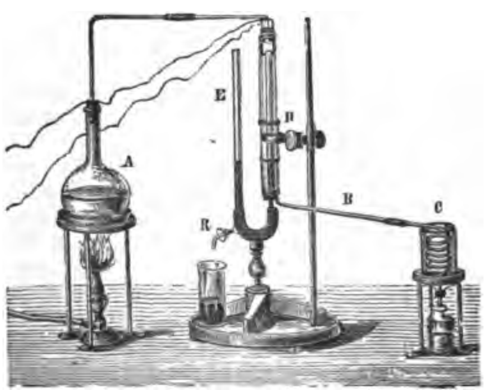


Fig. 89. Apparat zur Bestimmung des Volums von Wasserdampf, der aus Knallgas entsteht.

4) Es sei nochmals daran errinnert, dass dies allgemeine Gesetz nur annähernd zutrifft, wie das von Boyle-Mariotte, und dass, wie bei diesem letzterem, auch bei jenem sich ein genauerer Ausdruck für die Abweichungen finden lässt.

Der das Gas enthaltende Schenkel D wird von einem weiten Glasrohre umgeben und in den Zwischenraum zwischen beiden Dämpfe einer über 100°, also höher als Wasser siedenden Substanz geleitet. Man kann zu diesem Zwecke Amylalkohol, der bei 132° siedet, benutzen; derselbe wird im Kolben A zum Sieden erhitzt, wobei seine Dämpfe durch den das Eudiometerrohr umgebenden Zwischenraum und das Rohr B in den Kühler C gehen, wo sie sich wieder verflüssigen. Nachdem auf diese Weise das Knallgas im Eudiometerrohr auf 132° erhitzt und sein Volum konstant geworden ist, wird durch Ausfliessenlassen aus dem Hahne R das Quecksilber in beiden Schenkeln des Rohrs ED auf gleiche Höhe gebracht, so dass das Gas sich unter Atmosphärendruck befindet, und dann das Volum desselben gemessen. Bezeichnen wir dies Volum durch V, so sind in demselben $^1/_3$V Sauerstoff und $^2/_3$V Wasserstoff enthalten. Man unterbricht nun das Durchleiten der Amylalkoholdämpfe, giesst in den offenen Schenkel des Apparates Quecksilber, verschliesst denselben und bringt das Knallgas zur Explosion — es bildet sich Wasser, das in den flüssigen Zustand übergeht. Um das Volum dieses Wassers in dampfförmigem Zustande zu erfahren, lässt man in den den Schenkel D umgebenden Zwischenraum von Neuem Amylalkoholdampf eintreten, wobei alles Wasser in Dampf von derselben Temperatur übergeht, welche die gemessenen Gase besassen; wird auch das Quecksilber in beiden Schenkeln auf dieselbe Höhe gebracht, so ergibt sich, dass das Volum des Wasserdampfes (bei derselben Temperatur und demselben Druck) $^2/_3$V beträgt, d. h. dem Volum des Wasserstoffs im Knallgas gleich ist. Es vereinigen sich also zwei Volume Wasserstoff mit einem Volum Sauerstoff zu zwei Volumen Wasserdampf. Bei Körpern, welche bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, wie Ammoniak, Stickoxyd und Stickoxydul, ist die direkte Beobachtung der Volume leicht ausführbar. Man zersetzt z. B. Stickoxydul durch elektrische Funken in einem dem eben beschriebenen ähnlichen Apparate und misst das Volum vor und nach der Zersetzung (bei gleichbleibenden Temperatur- und Druckbedingungen). Es zeigt sich, dass zwei Volume Stickoxydul drei Volume Gas geben, das aus zwei Volumen Stickstoff und einem Volum Sauerstoff besteht; das Stickoxydul ist also wie das Wasser zusammengesetzt: zwei Volume Stickstoff und ein Volum Sauerstoff geben zwei Volume Stickoxydul. Zersetzt man Ammoniak, so findet man, dass zwei Volume desselben ein Volum Stickstoff und drei Volume Wasserstoff geben. Zwei Volume Stickoxyd sind aus einem Volum Stickstoff und einem Volum Sauerstoff zusammengesetzt. Die Berechnung auf Grund der Gasdichten führt zu demselben Resultate. So z. B. ist die Dichte des Stickoxydgases NO, nach Thomsens Bestimmungen = 15 (Wasserstoff = 1); 30 Gewichtstheile dieses Gases enthalten 14 Th. Stickstoff und 16 Th. Sauerstoff;

2 Vol. Stickoxyd enthalten folglich 1 Vol. Stickstoff und 1 Vol. Sauerstoff. Es lässt sich also, wenn die Dampfdichten eines zusammengesetzten Körpers und seiner Bestandtheile, sowie die Gewichtszusammensetzung bekannt sind, auch die Volumzusammensetzung auf einfache Weise berechnen.

Die verschiedensten Bestimmungen, theils durch direkte Beobachtung, theils durch Berechnung, wie in den soeben gegebenen Beispielen, führten Gay-Lussac zu dem Schlusse, dass *das Volum des entstehenden Körpers im gas- oder dampfförmigen Zustande stets in einem einfachen multiplen Verhältniss zu dem Volume jedes der Bestandtheile steht*, (folglich auch zu der Summe der Volume der sich verbindenden einfachen Körper). Dieses **zweite Gesetz von Gay-Lussac** zeigt also, dass dieselbe Einfachheit der Volumverhältnisse im Dampf- oder Gaszustande, welche für die einfachen Körper besteht, wenn sie mit einander in Verbindung treten, auch auf die entstehenden zusammengesetzten Körper Anwendung findet [5]).

Wenn ein zusammengesetzter Körper sich aus seinen Bestandtheilen bildet, so kann die Summe der Volume der reagirenden Körper entweder dem Volum des entstehenden Körpers gleich oder grösser als dasselbe sein; im letzteren Falle findet Kontraktion statt, im ersteren nicht. Wenn dagegen ein zusammengesetzter Körper in mehrere einfachere zerfällt, so bleibt entweder das Volum dasselbe oder es wird Volumzunahme beobachtet. Im Weiteren werden wir daher als **Vereinigungsreaktionen** solche bezeichnen, bei welchen das Volum im gas- oder dampfförmigen Zustande abnimmt, d. h. Kontraktion stattfindet, als **Zersetzungsreaktionen** — solche, bei welchen Volumzunahme vor sich geht, und die Reaktionen, bei denen das Volum im gas- oder dampfförmigen Zustande (selbstverständlich bei gleichem Druck und gleicher Temperatur verglichen) gleich bleibt — als **Ersetzungsreaktionen** oder Substitutionen oder doppelte Umsetzungen. Der Uebergang des gewöhnlichen Sauerstoffs in Ozon, die Bildung von Stickoxydul aus Stickstoff und Sauerstoff, die Einwirkung von Sauerstoff auf Stickoxyd u. s. w. sind demnach Vereinigungen; dagegen ist z. B. die Bildung von Stickoxyd aus Stickstoff und Sauerstoff — eine Ersetzung.

Aus der Kontraktion, die bei der Entstehung chemischer Ver-

---

5) Dieses zweite Volumgesetz lässt sich auch als Folgerung aus dem ersten ableiten. Das erste Gesetz verlangt ein rationales Verhältniss zwischen den Volumen der sich vereinigenden Körper A und B. Durch Vereinigung dieser Körper entsteht der Körper AB, dieser kann nach dem Gesetze der multiplen Proportionen sich nicht nur mit C, D u. a., sondern auch mit A oder B verbinden; da nun bei dieser neuen Vereinigung das Volum von AB in einem einfachen multiplen Verhältniss zu dem von A stehen muss, so wird auch das Volum des zusammengesetzten Körpers zu den Volumen seiner Bestandtheile in einem einfachen multiplen Verhältniss stehen. Man kann auf diese Weise ein einziges Volumgesetz annehmen; wie wir weiter unten sehen werden, kann auch das dritte dieser Gesetze die beiden anderen einschliessen.



bindungen erfolgt, kann man häufig auf den Grad der Veränderung schliessen, welche der chemische Charakter der Bestandtheile durch ihre Vereinigung erleidet, denn in den Fällen, in welchen Kontraktion stattfindet, erweisen sich die Eigenschaften der entstehenden Verbindung als sehr verschieden von denen ihrer Bestandtheile. Daher besitzt das Ammoniak in seinem physikalischen und chemischen Charakter so wenig Aehnlichkeit mit seinen elementaren Bestandtheilen: bei seiner Bildung findet Kontraktion der Gasvolume statt, die Stofftheilchen nähern sich einander, die Entfernung zwischen den Atomen wird kleiner und aus den permanenten Gasen entsteht ein leicht verflüssigbares Gas. Aus demselben Grunde ist auch das Stickoxydul ein relativ leicht verflüssigbares Gas und die Salpetersäure eine Flüssigkeit, während die elementaren Bestandtheile permanente Gase sind. Umgekehrt ist das Stickoxyd, welches sich ohne Kontraktion bildet und ohne Ausdehnung zersetzt, ein schwer verflüssigbares Gas, wie der Stickstoff und der Sauerstoff, aus denen es besteht. Es sei übrigens bemerkt, dass man einen noch vollständigeren Begriff von der Abhängigkeit der Eigenschaften eines zusammengesetzten Körpers von denen seiner Bestandtheile erhält, wenn man ausserdem die bei seiner Entstehung entwickelte Wärmemenge in Betracht zieht: ist diese Wärmemenge gross, wie z. B. bei der Bildung von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff, so zeigt sich die Energie der elementaren Bestandtheile in der Verbindung bedeutend vermindert, wird dagegen bei der Entstehung eines zusammengesetzten Körpers wenig Wärme entwickelt oder sogar Wärme absorbirt, wie bei der Bildung von Stickoxydul, so bleibt die Energie der Elemente in der Verbindung unverändert oder wenig verändert; daher besitzt z. B. das Stickoxydul, obgleich es unter Volumkontraktion entsteht, noch die Fähigkeit Verbrennung zu unterhalten.

Die im Vorhergehenden besprochenen Gesetze ergeben sich auf rein experimentellem, empirischem Wege und, wie das Gesetz der multiplen Proportionen zur atomistischen Hypothese und zum Gesetz der Aequivalente geführt hat (Kap. IV), so führen auch diese Gesetze mit Nothwendigkeit zu weiteren wichtigen Folgerungen. Vom Standpunkte der atomistischen Vorstellungen war es am natürlichsten sich die Frage vorzulegen, welche relative Volume den physikalisch untheilbaren, chemisch auf einander wirkenden und aus Atomen der elementaren Körper bestehenden Theilchen wol zukommen. Die einfachste mögliche Annahme war die, dass die Volume dieser Theilchen gleich seien, d. h. dass gleiche Volume der Gase und Dämpfe eine gleiche Anzahl solcher Theilchen — Molekeln — enthalten. Diese Annahme wurde auch zuerst (1810) von dem Italiener **Avogadro** gemacht. **Ampère** (1815) griff zu derselben

Hypothese, um die mathematisch-physikalischen Vorstellungen von den Gasen auf ein einfaches Prinzip zurückzuführen. Doch erst, als **Gerhardt** in den 40-er Jahren dieselbe Hypothese auf die chemischen Erscheinungen anwandte und an einer Reihe von Reaktionen zeigte, dass die Körper in der That am einfachsten und unmittelbarsten in solchen Mengen reagiren, die im dampfförmigen Zustande gleiche Volume einnehmen, als er sodann dieser Hypothese eine exakte Form gab und wichtige Folgerungen aus derselben zog, gelangten die Ideen Avogadro's und Ampère's in der Wissenschaft zur Verbreitung. Bald nach Gerhardt legte Clausius in den 50-er Jahren diese Hypothese der kinetischen Theorie der Gase zu Grunde. Seitdem bildet die Avogadro-Gerhardt'sche Hypothese den Grundstein der modernen physikalischen, mechanischen und chemischen Anschauungen; die Konsequenzen, welche sich aus ihr ergeben, haben sich trotz vielfacher Anfechtungen auf den verschiedensten Wegen bestätigen lassen und heute, wo alle Versuche sie zu wiederlegen fruchtlos geblieben sind, können wir mit Recht behaupten, dass diese Hypothese sich als richtig erwiesen hat, [6]) und können von dem **Gesetz von Avogadro-Gerhardt** als von einem für das Verständniss der Naturerscheinungen überaus wichtigen Grundgesetze sprechen. Dasselbe lässt sich nach zwei Seiten hin formuliren: erstens, bezeichnet es in physikalischem Sinne, dass **gleiche Volume von Gasen** (und Dämpfen) bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, **eine gleiche Anzahl von Molekeln enthalten**, d. h. solche Stoffmengen, die mechanisch und physikalisch untheilbar sind und nur durch chemische Kräfte zersetzt werden können. Zweitens, zeigt dasselbe Gesetz in chemischem Sinne, dass **die Stoffmengen, welche in chemische Reaktionen eintreten, im dampfförmigen Zustand gleiche Volume einnehmen.** Für uns ist hier die chemische Seite des Avogadro-Gerhardt'schen Gesetzes die wichtigste und wir wollen daher, ehe wir dasselbe ausführlicher entwickeln und seine Konsequenzen besprechen, die chemischen Erscheinungen betrachten, welche auf dieses Gesetz hinführen und dasselbe erklären.

Wenn zwei Körper mit einander nur in einem Mengenverhältniss und dabei leicht und direkt reagiren, wie z. B. Alkalien mit Säuren,

---

6) Es darf nicht vergessen werden, dass auch das Gravitationsgesetz oder das Gesetz der Einheit der Kräfte, welche den Fall der Körper zur Erde und die Bewegung der Planeten um die Sonne bedingen, dass auch dieses Newton'sche Gesetz ursprünglich eine Hypothese war, die aber zu einer vollkommenen Theorie wurde und die Bedeutung eines Grundgesetzes erlangte, nachdem die Uebereinstimmung aller daraus gezogenen Folgerungen mit der Wirklichkeit ihr die sicherste Grundlage gegeben hatte. Jedes Gesetz, jede Theorie, die wir zur Erklärung von Naturerscheinungen aufstellen, tritt zunächst als Hypothese auf, welche entweder in Uebereinstimmung der gezogenen Folgerungen mit den Thatsachen bald bestätigt wird oder erst allmählich zur Anerkennung gelangt.



so beobachtet man, dass die reagirenden Mengen im gasförmigen Zustande (bei gleichen Druck- und Temperaturbedingungen) gleiche Volume einnehmen. So z. B. reagirt Ammoniak NH^3 mit Chlorwasserstoff HCl, und zwar direkt, nur in einem Verhältnisse: aus 17 Gewichtstheilen NH^3 und 36,5 Chlorwasserstoff entsteht Salmiak und diese Mengen der beiden Gase nehmen gleiche Volume ein [7]. Aethylen C^2H^4 *verbindet* sich mit Chlor Cl^2 nur in einem Verhältniss zu $C^2H^4Cl^2$, die Reaktion geht sehr leicht und direkt von statten und die reagirenden Mengen der Gase besitzen ein und dasselbe Volum. Chlor reagirt mit Wasserstoff nur in einem Verhältniss: der Chlorwasserstoff HCl entsteht aus gleichen Volumen dieser beiden Gase. — Wenn Gleichheit der Volume bei direkten Vereinigungsreaktionen beobachtet wird, so muss dies noch häufiger bei Zersetzungen der Fall sein, wenn aus einem Körper zwei einfachere entstehen. In der That, Essigsäure $C^2H^4O^2$ zerfällt in Sumpfgas CH^4 und Kohlensäuregas, welche in den bei der Zersetzung entstehenden Mengen gleiche Volume einnehmen. Aus Phtalsäure $C^8H^6O^4$ kann man Benzoësäure $C^7H^6O^2$ und Kohlensäure CO^2 erhalten; da nun diese beiden Körper alle Elemente der Phtalsäure enthalten, so müssen sie, obgleich die Phtalsäure bei ihrer unmittelbaren Einwirkung auf einander nicht entsteht (die Reaktion also direkt nicht umkehrbar ist), dennoch als die direkten Zersetzungs-Produkte der Phtalsäure betrachtet werden; beide (d. h. die Benzoësäure und Kohlensäure), müssen im gasförmigen Zustande gleiche Volume einnehmen. Die Benzoësäure $C^7H^6O^2$ selbst kann aber ihrerseits als aus Benzol C^6H^6 und Kohlensäure CO^2 bestehend angesehen werden, welche beide ebenfalls ein und dasselbe Volum einnehmen werden [8]. Ausserordentlich gross ist die Anzahl solcher Beispiele

7) Diese Thatsache ergibt sich nicht nur aus der im Text angeführten Berechnung, sondern auch aus der direkten Beobachtung. Zur Ausführung des Versuches benutzt man ein Glasrohr, welches durch einen in der Mitte angebrachten Glashahn in zwei Theile getheilt ist. Den einen Theil des Rohres füllt man unter Atmosphärendruck mit Ammoniak, den andern mit Chlorwasserstoff. Beide Gase müssen vollkommen *trocken* sein, da sie in Wasser stark löslich sind und eine geringe Beimengung dieses letzteren eine relativ grosse Menge der Gase in Lösung halten kann. Das eine Ende des Rohrs (z. B. das, welches das Ammoniak enthält) verschliesst man, das andere Ende taucht man in Quecksilber und öffnet den Hahn. Beim Vermischen der beiden Gase bildet sich dann fester Salmiak; ein Theil des Gases bleibt aber, wenn die Volume des Ammoniaks und Chlorwasserstoffs nicht gleich waren, im Rohre zurück. Taucht man das Rohr so weit in das Quecksilber ein, dass der Druck in demselben dem atmosphärischen gleich kommt, so überzeugt man sich, dass das Volum des zurückgebliebenen Gases gleich ist der Differenz der Volume des Ammoniaks und des Chlorwasserstoffs und dass von diesen Gasen dasjenige zurückgeblieben ist, von welchem ein grösseres Volum vorhanden war.

8) Die Zahlen sind folgende. Aus 122 *g* Benzoësäure erhält man: a) 78 *g* Benzol, dessen Dichte in Bezug auf Wasserstoff = 39 ist, also das relative Volum = 2; b) 44 *g* Kohlensäuregas, dessen Dichte = 22, das Volum also gleichfalls = 2. Dasselbe wird auch in anderen Fällen beobachtet.



unter den Kohlenstoffverbindungen, deren Studium Gerhardt's wissenschaftliche Thätigkeit vornehmlich gewidmet war. Noch häufiger lässt sich in den Fällen, wo die erste in der Einleitung gegebene Definition dieser Erscheinungen (pag. 5) mit der in diesem Kapitel gegebenen zusammenfällt, — d. h. bei den Ersetzungs-Erscheinungen, bei welchen aus zwei auf einander einwirkenden Körpern zwei neue ohne Volumänderung entstehen — die Beobachtung anstellen, dass die Volume der beiden reagirenden, sowie der beiden entstehenden Körper untereinander gleich sind. Im allgemeinen z. B. geben flüchtige Säuren HX mit flüchtigen Alkoholen R(OH) — entsprechend der Bildung von Salzen aus Säuren und Alkalien — durch doppelte Umsetzung ebenfalls flüchtige Ester RX und Wasser H(OH), wobei die Mengen der reagirenden Körper HX, R(OH) und RX dasselbe Volum, wie das gleichzeitig entstehende Wasser H(OH), einnehmen. Dieses Volum, welches dem durch die Formel des Wassers ausgedrückten Gewicht $=18$ entspricht, beträgt 2, wenn ein Gewichtstheil Wasserstoff 1 Vol. einnimmt, da die Dichte des Wasserdampfes auf Wasserstoff bezogen $=9$ ist. Solche verallgemeinerte Beispiele, die sehr zahlreich sind [9]), zeigen, dass das Reagiren in gleichen Volumen eine fortwährend anzutreffende chemische Erscheinung ist, welche nothwendig zur Annahme des Avogadro-Gerhardt'schen Gesetzes führt.

Wenn man nach den Volumverhältnissen in den Fällen fragt, wo zwei Körper nach dem Gesetz der multiplen Proportionen in mehreren Verhältnissen mit einander reagiren, so lässt sich eine bestimmte Antwort nur in besonders genau untersuchten Fällen geben. Chlor z. B. bildet bei der Einwirkung auf Sumpfgas CH^4 vier Körper: CH^3Cl, CH^2Cl^2, $CHCl^3$ und CCl^4 und es lässt sich durch direkte Beobachtung konstatiren, dass zunächst der Körper CH^3Cl (Chlormethyl) entsteht, aus welchem sich dann die übrigen bei weiterer Einwirkung des Chlors bilden. Das Chlormethyl entsteht nun aus gleichen Volumen Sumpfgas CH^4 und Chlor Cl^2, nach der Gleichung: $CH^4 + Cl^2 = CH^3Cl + HCl$. Aehnliche Fälle kommen unter den organischen, d. h kohlenstoffhaltigen Verbindungen häufig vor und

9) Eine grosse Anzahl solcher allgemeiner Reaktionen, welche beweisen, dass gleiche Volume in Wechselwirkung treten, sind gerade für Kohlenstoffverbindungen bekannt, da viele derselben flüchtig sind. Unter den Reaktionen der Basen mit Säuren oder der Anhydride mit Wasser u. s. w., welche bei den anorganischen Stoffen so häufig vorkommen, sind solche Fälle selten, da viele dieser Stoffe nicht flüchtig und ihre Dampfdichten unbekannt sind. Aber auch hier gilt dasselbe Gesetz: so z. B. zerfällt die Schwefelsäure H^2SO^4 in ihr Anhydrid SO^3 und Wasser H^2O, deren Mengen im dampfförmigen Zustande gleiche Volume einnehmen. Schliesslich wollen wir ein Beispiel anführen, wo drei Körper sich mit einander in gleichen Volumen verbinden: Kohlensäuregas CO^2, Ammoniak NH^3 und Wasser H^2O (alle nehmen je 2 Volume ein) bilden zusammen saures kohlensaures Ammonium $(NH^4)HCO^3$.



gerade diese Reaktionen waren es, deren Studium Gerhardt zur Entdeckung seines Gesetzes führte.

Wenn dagegen Stickstoff oder Wasserstoff mit Sauerstoff mehrere Verbindungen bilden, so lässt sich auf die Frage von den hierbei unmittelbar in Reaktion tretenden Volumen schwer eine bestimmte Antwort geben, da es nicht möglich ist mit Genauigkeit zu beobachten, in welcher Reihenfolge die einzelnen Verbindungsstufen entstehen. Man kann annehmen, obgleich es sich nicht durch den Versuch prüfen und daher nicht positiv behaupten lässt, dass der Stickstoff mit Sauerstoff zunächst Stickoxyd NO (nicht N^2O oder NO^2) bildet, aus welchem dann erst N^2O^3 und NO^2 entstehen. Bei dieser Annahme, welche schon darin eine Stütze findet, dass NO mit Sauerstoff direkt N^2O^3 und NO^2 gibt, würde das Avogadro-Gerhardt'sche Gesetz auch auf diesen Fall Anwendung finden, da das Stickoxyd aus gleichen Volumen Stickstoff und Sauerstoff besteht. Ebenso kann angenommen werden, dass Wasserstoff mit Sauerstoff sich zunächst (in gleichen Volumen: H^2 und O^2) zu Wasserstoffhyperoxyd verbindet, welches durch die frei werdende Wärme in Wasser und Sauerstoff zerfällt, um so mehr, als durch diese Annahme die Bildung der Spuren von Wasserstoffhyperoxyd bei fast allen Verbrennungs- und Oxydationsprozessen wasserstoffhaltiger Körper, in Anbetracht der leichten Zersetzbarkeit des Wasserstoffhyperoxyds, sich auf das einfachste erklärt, während die Bildung des Hyperoxyds aus Wasser, wenn dieses direkt entstehen würde, eine Reaktion wäre, die bis jetzt nicht beobachtet werden konnte [10]).

Eine grosse Anzahl von Erscheinungen zeigt also, dass die chemischen Wechselwirkungen der Stoffe gewöhnlich zwischen gleichen (gasförmigen) Volumen vor sich gehen. Dadurch ist natürlich die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass Reaktionen auch in

---

10) Dass ursprünglich Wasserstoffhyperoxyd entsteht und erst durch Zersetzung desselben Wasser, ist die Ansicht, welche ich stets vertreten habe (schon in den ersten Auflagen dieses Buches) und welche, besonders seit den Arbeiten von Traube sich zu verbreiten beginnt. Dieselbe wird es möglicher Weise am einfachsten erklären, warum zum Eintreten vieler Reaktionen die Anwesenheit von Spuren von Wasser nothwendig ist, wie z. B. zur Explosion eines Gemisches von Kohlenoxyd und Sauerstoff. Vielleicht wird auch die Theorie der Explosion des Knallgases und des Brennens von Wasserstoff an Klarheit gewinnen und sich mehr dem wahren Sachverhalt nähern, wenn die ursprüngliche Bildung von Wasserstoffhyperoxyd und seine nachfolgende Zersetzung berücksichtigt wird. Ich will nur erwähnen, dass Oettingen (in Dorpat, 1888) durch photographische Aufnahmen von Knallgasexplosionen die Existenz von Wellen und Strömungen nachwies, welche auf Perioden im Verbrennungsprozess und auf wellenförmige Verbreitung der Explosion hindeuten, ein Umstand, der für die Theorie dieser Erscheinung von Wichtigkeit ist. Da der Bildung von H^2O^2 aus O^2 und H^2 eine geringere Wärmemenge entspricht, als der Bildung von H^2O aus H^2 und O, so hängt möglicher Weise auch die hohe Temperatur des Knallgasgebläses von der vorhergehenden Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd ab

ungleichen Volumen vor sich gehen, obgleich es sich sehr häufig nachweisen lässt, dass solchen Reaktionen erst Reaktionen zwischen gleichen Volumen vorausgehen [11]).

Das Avogadro-Gerhardt'sche Gesetz lässt sich auch algebraisch ausdrücken. Bezeichnen wir durch M^1, M^2.... oder überhaupt M das Molekulargewicht oder die Menge eines Körpers, welche in chemische Reaktionen eingeht und welche nach diesem Gesetze bei allen Körpern das gleiche Volum einnehmen muss, und durch D^1,

11) Bei der allgemeinen Geltung des Avogadro-Gerhardt'schen Gesetzes kann die Möglichkeit von Reaktionen zwischen ungleichen Volumen, abgesehen von dem im Text Angeführten, auch dadurch bedingt werden, dass die reagirenden Körper im Momente des Eintretens in die Reaktion eine vorherige Umwandlung erleiden, zersetzt, isomerisirt (polymerisirt) werden u. s. w. Wenn z. B. aus N^2O^4 offenbar NO^2 entsteht, O^2 aus O^3 und umgekehrt, so lässt sich die Möglichkeit der Entstehung von Molekeln, welche nur ein Atom enthalten, z. B. von O oder N aus O^2 oder N^2 oder von höheren Polymeren, wie H^3 aus H^2, nicht läugnen. Auf diese Weise können natürlich durch eine Reihe willkürlicher spezieller Hypothesen auch solche Fälle wie die Bildung von Ammoniak NH^3 aus 3 Vol. Wasserstoff H^2 und einem Volum Stickstoff N^2 im Sinne des Avogadro-Gerhardt'schen Gesetzes erklärt werden. Wir dürfen aber nicht vergessen, dass unsere Kenntnisse in dieser Hinsicht höchst unzureichend sind. Sollte die Existenz des Hydrazins oder Amids N^2H^4 (Kap. VI, Anm. 67) sich bestätigen, so wird sich vielleicht auch das Imid N^2H^2 entdecken lassen, eine Verbindung die 2 Vol. Wasserstoff auf 2 Vol. Stickstoff enthält und folglich durch Aufeinanderwirken gleicher Volume entstehen muss. Wenn es sich dann zeigen würde, dass das Amid durch elektrische Funken, Hitze oder die dunkle Entladung u. s. w. zu Stickstoff und Ammoniak zersetzt wird ($3N^2H^4 = N^2 + 4NH^3$), so wird man annehmen können, dass vor dem Ammoniak das Amid entsteht und möglicher Weise sogar das noch unbeständigere Imid N^2H^2, das ebenfalls unter Bildung von Ammoniak zerfallen kann.

Ich führe dieses nur an, um zu zeigen, dass, wenn in Wirklichkeit auch nicht festgestellt werden konnte, dass Reaktionen immer zwischen gleichen Volumen erfolgen, daraus noch nicht gefolgert werden kann, dass bei weiteren Untersuchungen es niemals gelingen sollte, die Allgemeinheit des Gesetzes darzuthun. Wird ein Gesetz als Hypothese angenommen, so müssen daraus auch die Konsequenzen gezogen werden und wenn dieselben in die Erklärung der Thatsachen Klarheit und Harmonie bringen, wenn sie sogar solche Thatsachen erkennen lassen, die sonst verborgen geblieben wären, so ist die Hypothese bestätigt. Diesen Entwickelungsgang machte auch das Avogadro-Gerhardt'sche Gesetz durch. Schon allein die Einfachheit, mit welcher auf Grund dieses Gesetzes die Gewichte der elementaren Atome sich bestimmen lassen oder die Nothwendigkeit, mit der sich aus dem Gesetz (wie wir weiter unten sehen werden) die Annahme ergibt, dass die lebendige Kraft der Molekeln aller Gase eine konstante Grösse ist, genügten, um dieses Gesetz als eine zur Zeit unersetzliche Hypothese beizubehalten auch ohne darin eine Wahrheit zu sehen. Wenn aber durch die Annahme des Avogadro-Gerhardt'schen Gesetzes, wie wir weiter sehen werden, sich die Möglichkeit ergeben hatte sogar Eigenschaften und Atomgewicht noch nicht bekannter Elemente vorauszusehen und in der Folge Versuche diese Deduktionen bestätigten, so wird es offenbar, dass dieses Gesetz tief in das Wesen des chemischen Verhaltens der Stoffe eindringt. Das einmal für richtig anerkannte Gesetz lässt sich dann auf verschiedene Arten ableiten und ausdrücken, erscheint aber stets, wie alle höheren Gesetze (z. B. das Gesetz der Unzerstörbarkeit des Stoffes, das Gesetz der Erhaltung der Energie, das Gravitationsgesetz u. s. w.), nicht als empirische Folgerung aus directen Beobachtungen und Versuchen, nicht als unmittelbares Resultat der Analyse, sondern als Produkt des selbstständigen Schaffens der forschenden, von der Beobachtung und dem Versuch nur geleiteten und



D^2.... oder überhaupt D — die Dichte oder das Gewicht eines gegebenen Volums der betreffenden Körper im gas- oder dampfförmigen Zustande, unter bestimmten sich gleich bleibenden Temperatur- und Druckbedingungen, so muss nach dem Gesetze:

$$\frac{M^1}{D^1} = \frac{M^2}{D^2} = \ldots. = \frac{M}{D} = C$$

sein, wobei C eine Konstante ist. Dieser Ausdruck zeigt unmittelbar, dass die Volume, welche den Molekulargewichten M^1, M^2.... M entsprechen, einer Konstanten gleich sind, denn das Volum ist dem Gewichte direkt und der Dichte umgekehrt proportional; der Werth von C hängt natürlich von den Einheiten ab, welche für den Ausdruck des Molekulargewichtes und der Dichte gewählt werden. Als Einheit des Molekulargewichtes (welches gleich der Summe der Gewichte der den gegebenen Körper zusammensetzenden Atome ist) wird gewöhnlich das Gewicht eines Wasserstoffatoms angenommen, auf welches auch die Dichten der Gase und Dämpfe bezogen werden. Man braucht also nur den Zahlenwerth von *M* und *D* für irgend einen zusammengesetzten Körper zu kennen, um den Werth von *C*, welcher für alle andern Körper derselbe bleibt, zu bestimmen. Betrachten wir das Wasser: die in Reaktionen eintretende (relative) Menge desselben wird durch die Formel oder Molekel H^2O ausgedrückt; für dieselbe ist $M = 18$, wenn $H = 1$, wie wir in einem der vorhergehenden Kapitel gesehen haben. Da die Dichte des Wasserdampfes auf Wasserstoff bezogen $D = 9$ ist, so ist $C = 2$ und daher im Algemeinen für die Molekeln aller Körper:

$$\frac{M}{D} = 2.$$

Folglich ist das Molekulargewicht gleich der doppelten Dampfdichte (auf Wasserstoff bezogen) und umgekehrt ist **die Dichte eines Dampfes oder Gases** (ebenfalls auf Wasserstoff bezogen) **gleich dem halben Molekulargewicht.**

Die Richtigkeit dieser Folgerung wird durch die überaus grosse Anzahl der beobachteten Dampfdichten vollkommen bestätigt. Nur um einige Beispiele anzuführen, erwähne ich, dass für NH^3 das Molekulargewicht oder die in Reaktionen eintretende Menge, sowie die Zusammensetzung und das der Formel entsprechende Gewicht $14 + 3 = 17$ beträgt, woraus sich $D = 8{,}5$ berechnet, ein Werth,

disziplinirten Vernunft, als Resultat der Synthese, welche in der exakten Wissenschaft in demselben Maasse berechtigt ist, wie in den höchsten Gebieten der Kunst. Ohne solches synthetische Schaffen der Vernunft wäre die Wissenschaft nur eine systemlose Ansammlung einer unendlichen Anzahl vereinzelter Thatsachen und würde sich nicht durch die Macht auszeichnen, die ihr in Wirklichkeit eigen ist, sobald sie, ohne die Analyse der realen Thatsachen zu verschmähen, sich zur Synthese aufschwingt und in derselben die Einheit der Formen der äusseren Welt und des inneren Denkens erfasst, d. h. sobald sie nach den äusseren sich der Sinneswahrnehmung, der Beobachtung und dem Verstande darbietenden Formen, den inneren vernunftgemässen Sinn der Dinge und Verhältnisse, die Einheit in der Verschiedenartigkeit entdeckt.

den auch die Beobachtung ergibt. Für N^2O ergibt die Rechnung übereinstimmend mit der Beobachtung die Dichte 22, für Stickoxyd 15, für Stickstoffdioxyd 23. Für das Salpetrigsäureanhydrid N^2O^3, welches zu $NO + NO^2$ dissoziirt, muss die Dichte von 38 (bei unzersetztem N^2O^3) bis 19 (wenn nur $NO + NO^2$ vorhanden sind) variiren. Für H^2O^2, NHO^3, N^2O^4 u. a. Körper, die zwar in den dampfförmigen Zustand übergehen, aber in demselben sich vollständig oder theilweise zersetzen, lassen sich keine konstante Dampfdichten beobachten. Für Salze und ähnliche Körper ist die Dampfdichte entweder überhaupt nicht bekannt, wenn diese Körper noch ehe sie in den Dampfzustand übergehen Zersetzung erleiden (wie KNO^3), oder dieselbe lässt sich nur mit grosser Mühe beobachten, wenn diese Körper bei so hohen Hitzegraden in Dampf übergehen (wie z. B. NaCl, $FeCl^2$, $SnCl^2$ u. a.), bei welchen die Bestimmung der Dampfdichte besondere Methoden erfordert, wie sie von Sainte-Claire Deville, Crafts, Nilson und Pettersson, V. Meyer, Scott u. a. ausgearbeitet worden sind. Als es nach Ueberwindung vieler Schwierigkeiten gelang die Dampfdichten solcher Salze, wie KJ, $BeCl^2$, $AlCl^3$, $FeCl^2$ u. s. w. zu bestimmen, fand man auch durch diese das Avogadro-Gerhardt'sche Gesetz bestätigt, d. h. die Versuche ergaben Dampfdichten, die der Hälfte des Molekulargewichtes gleich kamen, natürlich innerhalb der Grenzen, welche die Genauigkeit solcher Bestimmungen und die möglichen Abweichungen vom Gesetze zulassen.

Gerhardt leitete sein Gesetz auf Grund zahlreicher Bestimmungen der Dampfdichten flüchtiger Kohlenstoffverbindungen ab. Einige dieser Verbindungen werden wir im Weiteren kennen lernen, die ausführliche Beschreibung derselben bildet aber in Anbetracht ihrer grossen Anzahl und eines seit lange eingebürgerten Gebrauches den Gegenstand eines besondern Zweiges unserer Wissenschaft, den der Organischen Chemie. Hier sei nur erwähnt, dass für alle diese Verbindungen die berechnete Dampfdichte mit der beobachteten nahezu übereinstimmt.

Wenn, wie wir dies soeben für das Advogadro-Gerhardt'sche Gesetz gezeigt, eine Menge von Beobachtungen die Konsequenzen eines Gesetzes als der Wirklichkeit entsprechend erkennen lassen, so muss dasselbe als durch den Versuch bestätigt angenommen werden. Die Möglichkeit *scheinbarer* Ausnahmen vom Gesetz ist hierbei nicht ausgeschlossen, dieselben können nur zweierlei Art sein: entweder ist der Quotient $\frac{M}{D}$ grösser, als 2 oder er ist kleiner, d. h. die berechnete Dichte erweist sich grösser oder kleiner, als die beobachtete. Wenn die Differenz der durch Rechnung und durch Beobachtung gefundenen Werthe innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtung liegt (z. B. Hundertstel der Dichtezahlen beträgt) oder das Maass der möglichen Abweichungen von den für Gase gelten-

den Gesetzen, welche nur annähernd sind (wie wir am Gesetze von Boyle-Mariotte gesehen), nicht überschreitet, so weicht der Quotient $\frac{M}{D}$ nur wenig von 2 ab (er liegt zwischen 1,9 und 2,2) und solche Fälle gehören dem Wesen der Sache nach zu den durch das Gesetz vorausgesehenen. Anders verhält es sich, wenn der Quotient $\frac{M}{D}$ um ein Vielfaches nach der einen oder andern Seite hin von 2 abweicht. Solche Fälle müssen sich in Uebereinstimmung mit dem Gesetz erklären lassen, oder das Gesetz muss als den Thatsachen widersprechend verworfen werden, denn Naturgesetze leiden keine Ausnahmen. Wir müssen uns daher der Erklärung solcher scheinbarer Ausnahmen zuwenden und wollen zunächst die Fälle betrachten, *wo der Quotient $\frac{M}{D}$ grösser als 2 ist und die beobachtete Dichte folglich kleiner*, als es das Avogadro-Gerhardt'sche Gesetz verlangt.

Als eine Folge des Avogadro-Gerhardt'schen Gesetzes muss das Vorhandensein einer Zersetzung in den Fällen angenommen werden, wo das Volum der Dämpfe, welches der in Reaktionen eintretenden relativen Gewichtsmenge eines Körpers entspricht, grösser ist, als das zweier Gewichtstheile Wasserstoff. Stellen wir uns z. B. vor, dass wir die Dichte des Wasserdampfes bei einer Temperatur bestimmen, wo derselbe vollständig oder zum grössten Theile in Wasserstoff und Sauerstoff zerfallen ist. Die Dichte des hierbei entstehenden Gasgemisches, des Knallgases, ist 6 (auf Wasserstoff bezogen), da 1 Vol. Sauerstoff 16, und 2 Vol. Wasserstoff 2 Gewichtseinheiten gleich sind und folglich 3 Vol. Knallgas = 18 und 1 Vol. desselben = 6 wiegt; die Dichte des Wasserdampfes beträgt dagegen 9. Wir würden also unter den vorausgesetzten Bedingungen finden, dass $\frac{M}{D} = 3$ und nicht 2 ist. Würden wir uns auf diesen Versuch beschränken, so könnten wir in demselben eine Abweichung vom Avogadro-Gerhardt'schen Gesetze sehen. Mit Hilfe der Diffusion durch poröse Wandungen (Kap. II.) läst sich aber zeigen, dass der Wasserdampf unter den vorausgesetzten Temperaturbedingungen zersetzt ist. Beim Wasser kann selbstverständlich in dieser Hinsicht kein Zweifel auftauchen, da die Dichte seiner Dämpfe bei allen Temperaturen, bei welchen Bestimmungen ausgeführt worden sind, dem Avogadro-Gerhardt'schen Gesetz folgt [12]). Es gibt aber eine

12) Da die Dichte der Wasserdampfs innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Beobachtung konstant bleibt, selbst bei 1000°, wo die Dissoziation zweifellos begonnen haben muss, so lässt sich daraus schliessen, dass bei diesen Temperaturen nur eine geringe Menge des Wassers der Zersetzung anheimfällt. Wären selbst 10 pCt des Wassers zersetzt, so wäre die Dampfdichte = 8,57 und der Quotient M/D = 2,1; nun sind aber bei den hohen, hierbei in Betracht kommenden Temperaturen die Versuchsfehler möglicherweise grosser, als solche Abweichungen von



Anzahl von Körpern, die sich bedeutend leichter, als das Wasser, zuweilen schon beim Verdampfen zersetzen und nur im festen und flüssigen, nicht aber im dampfförmigen Zustande existenzfähig sind. Hierher gehören z. B. viele Salze, alle konstant siedenden Lösungen, alle Verbindungen des Ammoniaks, wie die Ammoniumsalze u. s. w. Nach den von Bineau, Deville u. a. ausgeführten Dampfdichtebestimmungen zeigen diese Körper Abweichungen von dem Gesetze. So z. B. wird für den Salmiak NH^4Cl die Dampfdichte von nahezu 14 gefunden, während seine Molekel nicht kleiner als $NH^4Cl = 53,5$ sein kann, die Dampfdichte also 27 betragen müsste. Kleiner als NH^4Cl kann die Salmiakmolekel aber desswegen nicht sein, da sie aus den Molekeln NH^3 und HCl entsteht, je ein Atom N und Cl enthält, also nicht theilbar ist, in Reaktionen (mit KHO, NHO^3 z. B.) niemals in geringerer Menge als 53,5 eingeht u. s. w. Die berechnete Dampfdichte (27) ist hier doppelt so gross, als die beobachtete, folglich $\frac{M}{D} = 4$, anstatt 2. Diese anormale Dampfdichte des Salmiaks gab lange Zeit Veranlassung zu Zweifeln an der Richtigkeit des Avogadro-Gerhardt'schen Gesetzes. Aber eine genauere Erforschung des Gegenstandes zeigte, dass der Salmiak beim Verdampfen sich in NH^3 und HCl zersetzt und die beobachtete Dampfdichte nicht die des Salmiaks, sondern eines Gemisches von NH^3 und HCl ist, die in der That nahezu 14, oder genauer 13,3 betragen muss, da die Dichte des Ammoniaks $NH^3 = 8,5$ und des Chlorwasserstoffs $HCl = 18,2$ ist [13]). Der Beweis dafür, dass der Salmiak in seinen Dämpfen schon zersetzt ist, wurde von Pebal und Than in derselben Weise erbracht, wie für die Zersetzung des Wasserdampfes bei hohen Hitzegraden, d h. durch Hindurchleiten der Salmiakdämpfe durch einen porösen Körper. Für die Geschichte des Avogadro-Gerhardt'schen Gesetzes ist dieser einfache Versuch sehr lehrreich, denn wäre dasselbe nicht bekannt gewesen, so hätte Nichts auf den Gedanken führen können, dass der Salmiak beim Verdampfen Zessetzung erleidet, da seine Zersetzungsprodukte (HCl und NH^3) beim Erkalten wieder Salmiak geben und die Erscheinung alle Anzeichen einer einfachen Destillation an sich trägt. Das Avogadro-Gerhardt'sche Gesetz hat also diese Zersetzung voraussehen lassen und in dieser Möglichkeit Unbekanntes vorauszusehen, besteht eben der unmitelbare Nutzen der Ent-

der normalen Dampfdichte. Wahrscheinlich erreicht aber die Dissoziation bei 1000° nicht einmal 10 pCt. *Daher ist nicht zu erwarten, dass die Dissoziation des Wassers sich nach den Aenderungen seiner Dampfdichte bestimmen lassen könnte*

13) Eine solche Erklärung der anormalen Dampfdichte des Salmiaks, der Schwefelsäure u. a. bei der Destillation sich zersetzender Substanzen, war von Anfang an im Sinne des Avogadro-Gerhardt'schen Gesetzes die natürlichste. Ich habe sie z. B. in meinem Werke über spezifische Volume (1856, in russ Sprache) gegeben. In demselben Werke wandte ich auch schon die Formel $M/D = 2$ an, welche später von vielen andern Forschern gebraucht wurde.

deckung von Naturgesetzen. Die Betrachtung, welche der Anordnung des uns beschäftigenden Versuches zu Grunde liegt [14]) ist folgende: die berechnete, ebenso wie die durch den Versuch ermittelte Dampfdichte des Ammoniaks und des Chlorwasserstoffs ist $NH^3 = 8{,}5$ und $HCl = 18{,}25$ (wenn Wasserstoff = 1 angenommen wird). Wenn wir also ein Gemenge dieser beiden Gase haben, so muss durch enge Oeffnungen das leichtere Ammoniak bedeutend schneller diffundiren, als der schwerere Chlorwasserstoff, ebenso wie Wasserstoff schneller diffundirt, als Sauerstoff. Durch einen porösen Körper muss demnach aus dem Salmiakdampf (wenn er zersetzt ist) in einer gegebenen Zeit mehr Ammoniak, als Chlorwasserstoff hindurchgehen und dieser Ueberschuss an Ammoniak muss z. B. mit Hilfe eines angefeuchteten rothen Lakmuspapiers leicht entdeckt werden können. Fände keine Zersetzung des Salmiaks statt, so könnte sein Dampf nach dem Hindurchgehen durch poröse Körper keine Bläuung des Reagenspapieres hervorrufen, da der Salmiak ein neutrales Salz ist. Durch Prüfung der Salmiakdämpfe auf ihre Reaktion nach dem Hindurchgehen durch poröse Körper lässt sich also entscheiden, ob das Salz beim Uebergange in Dampfform sich zersetzt oder nicht. Da der Salmiak schon bei einer relativ niedrigen Temperatur verdampft, so dass die Verdampfung auch im Glasrohr mit Hilfe eines einfachen Gasbrenners vorgenommen werden kann, so lässt sich der Versuch auf sehr einfache und bequeme Weise anstellen. In ein Glasrohr AB (Fig. 90) bringt man einen Propf von biegsamem Asbest, der sich in der Hitze nicht verändert und eine poröse

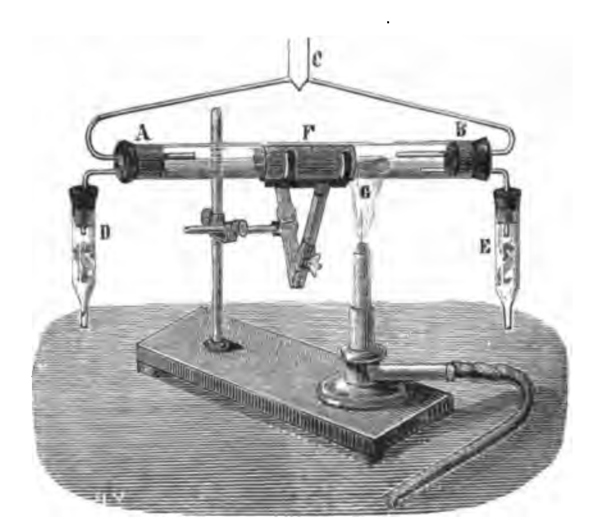


Fig. 90. Apparat zum Nachweis, dass der Salmiak in seinen Dämpfen in Ammoniak (in *D*) und Chlorwasserstoff (in *E*) zersetzt ist.

14) Es sei nochmals daran erinnert, dass die Ausführung eines Versuches, die Anordnung desselben und die anzuwendende Methode, durch die dem Versuch zu Grunde liegende, von einem Prinzip ausgehende Deduktion bestimmt wird, nicht umgekehrt, wie Manche glauben. Die leitende Rolle gehört dieser letzteren und sie allein gibt den Anstoss zur Anstellung von Versuchen.

Masse bildet. Dieser Propf befindet sich in der Mitte des Rohres F; neben denselben bringt man in die eine der so getrennten Hälften des Rohres (in G) ein Stück trocknen Salmiaks, den man mit Hilfe eines Gasbrenners erhitzt. Um die beim Erhitzen sich bildenden Dämpfe wegzuführen, leitet man aus einem Gasometer oder Blasebalg von beiden Seiten in das Glasrohr *AB* durch das gabelförmig verzweigte Rohr *C* Luft ein, welche die entstehenden Dämpfe in die Cylinder *D* und *E* treibt, in denen feuchte Lakmuspapierstreifen (je ein blaues und ein rothes) sich befinden. Beim Erhitzen des Salmiaks [15]) erscheint hinter dem Asbestpropf (in *A*) Ammoniak und das rothe Lakmuspapier in *D* wird blau; in *B* bleibt ein Ueberschuss von Chlorwasserstoff zurück und da dieses Gas saure Eigenschaften besitzt, so färbt es in *E* das blaue Lakmuspapier roth. Es müssen also, wenn der Salmiak beim Uebergange in Dampf zersetzt wird, nach einiger Zeit die Reagenspapiere in *D* — blau, in *E* — roth gefärbt werden. Der Versuch bestätigt dies vollkommen.

Ebenso lässt sich auch in anderen Fällen, wo der Quotient $\frac{M}{D}$ sich grösser als 2 erweist, das Stattfinden einer Zersetzung darthun. Diese scheinbaren Abweichungen von dem Avogadro-Gerhardt'schen Gesetze bilden daher in Wirklichkeit einen schönen Beweis seiner allgemeinen Giltigkeit und der Möglichkeit auf Grund desselben bisher nicht bekannte Erscheinungen (wie die Zersetzung des Salmiaks beim Uebergange in Dampfform) vorauszusehen.

Die Fälle, in welchen der Quotient $\frac{M}{D}$ *kleiner* als 2 ist, also die beobachtete Dampfdichte sich um ein Vielfaches *grösser*, als die berechnete, erweist, erklären sich offenbar auf eine noch einfachere Weise. Die Beobachtung zeigt dann nur, dass das wirkliche Molekulargewicht um so viel grösser ist, um wieviel der bei der Berechnung erhaltene Quotient kleiner als 2 ist. Man braucht dann M nur um so viel Mal zu vergrössern, um den richtigen Quotienten zu erhalten. Wenn z. B. für das Aethylen, dessen Zusammensetzung am einfachsten durch CH^2 ausgedrückt ist, die Dichte 14 und für das ebenso zusammengesetzte Amylen 35 gefunden wird, so ist der Quotient im ersteren Fall = 1, im letzteren = $^2/_5$. Wird aber das Molekulargewicht des Aethylens nicht = 14 (wie die einfachste Formel ergibt), sondern dem Doppelten = 28 und das des Amylens dem Fünffachen, nämlich = 70 gesetzt, so ist die Zusammensetzung des ersteren C^2H^4, des letzteren C^5H^{10} und der Quotient $\frac{M}{D}$ in beiden Fällen = 2. Diese auf den ersten Blick willkürliche Annahme erweist sich aber als der Wirklichkeit vollkommen ent-

15) Zum Gelingen des Versuchs ist es unbedingt nothwendig, dass die Röhren, der Asbest und der Salmiak vollkommen trocken seien, denn sonst hält das Wasser NH^3 und HCl zurück.



sprechend. Die Menge Aethylen, welche z. B. mit Schwefelsäure und and. Säuren reagirt, beträgt nicht 14, sondern 28, und beim Amylen nicht 14, sondern 70. Mit H^2SO^4, mit Br^2, mit HJ u. s. w. verbinden sich das Aethylen und Amylen in den durch die Formeln C^2H^4 und C^5H^{10}, nicht CH^2, ausgedrückten Mengen. Andererseits ist das Aethylen ein schwer verflüssigbares Gas (mit der absoluten Siedetemperatur $= + 10^0$), Amylen dagegen eine bei 35^0 siedende Flüssigkeit (mit der absoluten Siedetemperatur $= + 192^0$); dieser Unterschied erklärt sich am ein fachsten, wenn im Amylen schwerere Molekeln (M = 70), als im Aethylen (M = 28) angenommen werden. Ein zu kleiner Quotient $\frac{M}{D}$ *deutet also auf eine Polymerisation hin*. ein zu grosser zeigt eine Zersetzung an. Die verschiedene Dichte des Sauerstoffgases und des Ozon's (Kap. IV) bietet einen analogen Fall.

Wenden wir uns zu den einfachen Körpern, so sehen wir, dass bei einigen derselben, besonders bei Metallen, z. B. Quecksilber, Cadmium und Zink, das Atomgewicht, welches in ihren Verbindungen angenommen werden muss (wovon weiter unten die Rede sein wird), auch ihr Molekulargewicht ist. Das Quecksilber besitzt das Atomgewicht 200, seine Dampfdichte beträgt 100, der Quotient ist also = 2, folglich *enthält die Molekel des Quecksilbers ein Atom Hg*. Für Na, Cd und Zn ergibt sich dasselbe. Diese einfachsten überhaupt möglichen Molekeln können selbstverständlich nur bei einfachen Körpern vorkommen, denn die Molekeln eines zusammengesetzten Körpers müssen wenigstens zwei Atome enthalten. Uebrigens bestehen die Molekeln auch vieler einfacher Körper aus mehr als einem Atom. Beim Sauerstoff ist das Atomgewicht = 16, die Dichte = 16, also enthält die Molekel zwei Atome O^2, was schon aus dem Vergleiche der Dichte des Sauerstoffs mit der Dichte des aus O^3 bestehenden Ozons hervorgeht. Aus 2 Atomen bestehen auch die Molekeln des Wasserstoffs H^2, Chlors Cl^2, Stickstoffs N^2 u. s. w. Wenn Chlor und Wasserstoff mit einander reagiren, so entsteht ohne Veränderung des Volums Chlorwasserstoff: $H^2 + Cl^2 = HCl + HCl$; das Chlor und der Wasserstoff ersetzen sich hier gegenseitig und darum bleibt auch das Volum dasselbe. Es giebt ferner einfache Körper, deren Molekeln selbst mehr, als zwei Atome enthalten, so z. B. Schwefel S^6, dessen Dampfdichte beim Erhitzen abnimmt und endlich der Molekel S^2 entspricht; Phosphor enthält im dampfförmigen Zustande (da die Dichte D = 62) in der Molekel 4 Atome, P^4. In der Kohle endlich muss, wie wir weiter sehen werden, eine sehr komplizirte Molekel angenommen werden, denn sonst bleiben die Nichtflüchtigkeit und andere Eigenschaften dieses einfachen Körpers ganz unerklärlich. Es sind folglich viele einfache Körper polymerisirt, d. h. sie erscheinen in Molekeln welche aus einer grösseren Anzahl von Atomen

zusammengesetzt sind. Wenn nun zusammengesetzte Körper bei mehr oder weniger starkem Erhitzen Zersetzung erleiden, wenn hierbei polymere Körper *depolymerisirt* werden (d. h. ein geringeres Molekulargewicht erhalten, zu leichteren Molekeln zerfallen), wie N^2O^4 zu NO^2 oder Ozon O^3 zu gewöhnlichem Sauerstoff O^2, so ist auch zu erwarten, dass bei höheren Temperaturen *die zusammengesetzten Molekeln einfacher Körper in die einfachsten aus einem Atome bestehenden Molekeln zerfallen werden.* Wenn O^3 in O^2 zersetzt wird, so ist auch die Entstehung von O wahrscheinlich. Für eine solche Annahme spricht noch bis jetzt die *Dampfdichte des Jods*; normal beträgt dieselbe 127 (Dumas, Deville u. a.), entsprechend der Molekel J^2, bis 800° bleibt sie konstant, fängt aber weiter an merklich abzunehmen und beträgt, nach den Bestimmungen von V. Meyer, Crafts und Troost unter gew. Druck bei 1000° = 100, bei 1250° etwa 80, bei 1400° etwa 75, scheint also der Grösse 63, d. h. der Hälfte der ursprünglichen zu zustreben. Bei vermindertem Drucke [16]) geht in der That der Zerfall oder die Depolymerisation so weit, dass die Dichte 66 erreicht wird, wie Crafts bei einer Verminderung des Druckes auf 100 mm und einer Erhöhung der Temperatur auf 1500° nachgewiesen hat. Hieraus ist zu schliessen, dass die Molekeln J^2, bei hohen Temperaturen und geringem Druck, allmählich in die Molekeln J übergehen, welche wie beim Quecksilber nur ein Atom enthalten, und dass bei sehr grosser Hitze, welcher das Bestreben zusammengesetzte Körper zu zersetzen und zusammengesetzte Molekeln zu depolymerisiren zuzuschreiben ist, dieses auch für andere einfache Körper der Fall sein wird 17).

Ausser den oben besprochenen zwei Fällen scheinbarer Abweichungen vom Avogadro-Gerhardt'schen Gesetz, gibt es noch einen dritten und letzten Fall und zwar einen sehr lehrreichen. Beim Untersuchen eines chemisch einheitlichen Körpers ist man zunächst

16) Ganz ebenso, wie bei abnehmendem Druck eine Zunahme der Dissoziation von N^2O^4 und die Bildung einer grösseren relativen Menge von NO^2 beobachtet wird (s. Kap. VI., Anm 46). Der Zerfall von J^2 in $J + J$ ist in der That ein Dissoziationsprozess.

17) Beim Chlor glaubte man Anfangs auch eine solche Zersetzung beobachten zu können; bei genauerer Prüfung zeigte sich aber, dass, wenn überhaupt eine Verminderung der Dichte stattfindet, dieselbe höchst unbedeutend ist. Beim Brom ist sie etwas grösser, aber noch immer bei weitem kleiner, als beim Jod.

Uebrigens geschieht es oft, dass chemische Prozesse unwillkürlich mit physikalischen verwechselt werden und ist es daher wol möglich, dass die Verminderung der Dichte des Chlorgases und der Brom- und Joddämpfe ganz oder theilweise durch einen physikalischen Vorgang — nämlich die Veränderung des Wärmeausdehnungskoeffizienten mit der Temperatur und dem Molekulargewicht — bedingt wird. Ich hatte Gelegenheit zu beobachten (Comptes rendus 1876), dass der Ausdehnungskoëffizient der Gase mit ihrem Molekulargewicht wächst und der direkte Versuch hat z. B. gezeigt (Kap. II. Anm. 26), dass für Bromwasserstoff dieser Koëffizient 0,00386 (M = 81) beträgt, während er beim Wasserstoff 0,00367 ist (M = 2). Bei

bestrebt denselben in möglichst reinem Zustande abzuscheiden, um dann erst seine physikalischen und chemischen Eigenschaften, darunter auch die Dampfdichte, zu bestimmen. Ist dieselbe normal, d. h. $D = \frac{M}{2}$, so kann man überzeugt sein, dass der Körper keine fremden Beimengungen enthält. Wird dagegen eine anormale Dampfdichte, also D nicht gleich $= \frac{M}{2}$ gefunden, so bietet dies den Gegnern des Avogadro-Gerhardt'schen Gesetzes nur ein neues Argument gegen die Annahme desselben und nichts weiter. Denjenigen aber, welche die grosse Bedeutung dieses Gesetzes erkannt haben, dient ein solches Ergebniss als ein Hinweis darauf, dass eine fehlerhafte Beobachtung vorliegen muss, dass entweder die Dichte bei einer Temperatur bestimmt wurde, bei welcher der Dampf noch nicht den Gesetzen von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac folgt, oder dass der Körper nicht genügend rein war u. s. w. Das Avogadro-Gerhardt'sche Gesetz regt dann zu neuen, genaueren Untersuchungen an und bis jetzt ist es noch immer gelungen die Ursache eines abweichenden Verhaltens zu erklären. Die Zahl solcher Beispiele ist in der neueren Geschichte der Chemie sehr gross. Einer derselben sei hier angeführt. Für das Pyrosulfurylchlorid $S^2O^5Cl^2$ ist $M = 215$, somit wäre die Dichte $D = 107{,}5$ zu erwarten, indessen fanden Rosenstiehl, Ogier und and. 53,8, d. h. eine um die Hälfte geringere Dichte; ausserdem wies Ogier (1882] bestimmt nach, dass bei der Destillation der Verbindung keine Dissoziation in SO^3 und SO^2Cl^2 oder überhaupt in irgend welche andere Produkte stattfindet. Die anormale Damfdichte des Pyrosulfurylchlorids blieb daher unerklärlich, bis Konowalow (1885) erkannte, dass die genannten Beobachter ein (SO^3HCl enthaltendes) Gemisch in Händen gehabt hatten und dass die reine Verbindung die normale Dichte von annähernd 107 besitzt. Ohne das Avogadro-Gerhardt'sche Gesetz würde dieses Gemisch nach wie vor für einen reinen Körper gehalten worden sein, um so mehr als die Bestimmung der Chlormenge

den Joddämpfen ($M = 254$) ist aber ein relativ sehr grosser Ausdehnungskoëffizient zu erwarten, und dieses allein muss schon eine Verminderung der Dichte bewirken. Da die Chlormolekel Cl^2 ($= 71$) leichter als die des Broms Br^2 ($= 160$) ist, die Jodmolekel J^2 ($= 254$), aber noch schwerer, so entspricht der beobachtete Grad der Dichteabnahme der zu erwartenden Zunahme der Ausdehnungskoëffizienten. Nehmen wir für die Joddämpfe den Ausdehnungskoëffizienten 0,004 an, so muss bei 1000° die Dichte schon 116 sein. Folglich kann die Dissoziation der Joddämpfe eine nur scheinbare sein. Dem entgegen muss aber bemerkt werden, dass die Dichte der schweren Quecksilberdämpfe ($M = 200$, $D = 100$) bei 1500° sich nicht vermindert (nach V. Meyer $D = 98$), obgleich hier der wichtige Unterschied besteht, dass die Quecksilbermolekel ein Atom, die Jodmolekel dagegen zwei enthält. Solche Fragen werden wegen der Schwierigkeit, sie experimentell zu lösen (besonders schwierig ist die Bestimmung der hohen Temperaturen), noch lange keine definitive Entscheidung finden, gerade darum, weil es schwierig, wenn nicht unmöglich ist, hierbei die physikalischen Veränderungen von den chemischen sicher zu unterscheiden.

hier keinen Aufschluss über das Vorhandensein der Beimengung geben konnte. Auf diese Weise ermöglicht ein richtig erkanntes Naturgesetz die Entdeckung neuer Thatsachen.

Alle genau erforschten Fälle bestätigen das Avogadro-Gerhardt'sche Gesetz und da auf Grund desselben aus der Bestimmung der Dampfdichte (einer rein physikalischen Eigenschaft) sich das Molekulargewicht oder die Menge eines Stoffes ergibt, welche in chemische Reaktionen eingeht, so bildet dieses Gesetz ein enges Band zwischen den beiden Wissensgebieten—der Physik und der Chemie. Ferner ergibt das Avogadro-Gerhardt'sche Gesetz für die Begriffe der **Molekel** und des **Atoms** die feste Grundlage, deren sie dis dahin entbehrten. Obgleich schon zu Dalton's Zeit die Nothwendigkeit der Annahme von Atomen einfacher Körper, d. h. durch chemische und andere Kräfte untheilbaren Individuen und von Molekeln zusammengesetzter Körper, d. h. von Atomgruppen, welche nur mechanisch und physikalisch untheilbar sind, anerkannt worden war, liess sich die relative Grösse der Molekeln und Atome damals noch nicht mit genügender Bestimmtheit feststellen. So z. B. konnte man für das Atomgewicht des Sauerstoffes die Zahl 8, oder 16, oder eine beliebige Vielfache annehmen; es lagen keine Daten vor, welche für die eine oder andere dieser Zahlen gesprochen hätten [18]). Von dem Molekulargewichte einfacher und zusammengesetzter Körper hatte man überhaupt keine bestimmte Vorstellung. Erst nach der Aufstellung des Avogadro-Gerhardt'schen Gesetzes erhielt der Begriff der Molekel eine bestimmte Form und ermöglichte seinerseits die Feststellung der Atomgewichte einfacher Körper.

Eine **Molekel** im chemischen Sinne **ist die Stoffmenge,** *welche mit anderen Molekeln in chemische Wechselwirkung tritt und* **im gas-**

---

18) So war es auch in den 50-er Jahren: die einen nahmen $O = 8$, die anderen $O = 16$ an, für die ersteren war Wasser HO, Wasserstoffhyperoxyd HO^2, für die letzteren Wasser H^2O, Wasserstoffhyperoxyd H^2O^2 oder HO. Es herrschte die grösste Willkür. Im Jahre 1860 versammelten sich die Chemiker aller Länder in Karlsruhe zu einem Kongresse, um in Betreff eines einheitlichen Systems der Atomgewichte übereinzukommen. Als Augenzeuge erinnere ich mich recht gut, wie sehr die Meinungen auseinander gingen und mit welcher Wichtigkeit die Koryphäen der Wissenschaft ein Uebereinkommen zu Stande zu bringen suchten während die Vertreter der Gerhardt'schen Anschauungen mit dem italienischen Professor Cannizzaro an der Spitze, mit Nachdruck auf die Nothwendigkeit hinwiesen diese Ideen mit allen ihren Konsequenzen anzunehmen. Bei der Freiheit der Wissenschaft (ohne sie würde die Wissenschaft nicht fortschreiten, sondern verknochern und dem nothwendigen wissenschaftlichen Konservatismus (ohne den die Wurzeln früheren Forschens keine neuen Triebe geben könnten) war ein willkürliches Uebereinkommen nicht möglich und auch nicht wünschenswerth. Die Wahrheit, in Gestalt des Avogadro-Gerhardt'schen Gesetzes erhielt, Dank dem Kongress, die weiteste Verbreitung und erlangte binnen Kurzem allgemeine Anerkennung. Sodann gewannen auch die neuen, sogenannten Gerhardt'schen Atomgewichte von selbst festen Fuss und kamen seit den 70-er Jahren in allgemeinen Gebrauch.



förmigen Zustande dasselbe Volum einnimmt, wie zwei Gewichtstheile Wasserstoff.

Das Molekulargewicht eines Körpers (welches im Vorhergehenden durch *M* bezeichnet wurde) wird durch die Zusammensetzung, die chemischen Umwandlungen und die Dampfdichte desselben bestimmt.

Bei mechanischen und physikalischen Umwandlungen der Stoffe bleiben die Molekeln ungetheilt, während sie bei chemischen Reaktionen Veränderungen entweder in ihren Eigenschaften oder ihrer Menge, ihrer Lage oder endlich in der Bewegungsart ihrer Bestandtheile erleiden.

Aus einer Gesammtheit von chemisch ganz gleichen Molekeln bestehen die Massen der bestimmten homogenen Stoffe in allen ihren Aggregatzuständen [19]).

Die Molekeln bestehen aus gesetzmässig geordneten und sich bewegenden Atomen, wie das Sonnensystem [20]) aus seinen Individuen (der Sonne, den Planeten, Trabanten, Kometen u. s. w.) besteht.

---

19) Eine Gasmasse, ein Flüssigkeitstropfen, der kleinste Krystall stellen eine Gesammtheit zahlreicher, in Bewegung befindlicher Molekeln dar, welche sich vielfach wiederholend (wie die Sterne in der Milchstrasse) und sich gesetzmässig gruppirend, ihre eigenen neuen Systeme bilden. Wenn im Gaszustande, bei relativ bedeutender Entfernung der Molekeln von einander, eine Anhäufung verschiedenartiger Molekeln (ohne chemische Wechselwirkung) möglich ist, so ergibt sich die Möglichkeit einer solchen Anhäufung im flüssigen Zustande, wo die Molekeln einander genähert sind, nur bei der besondern Art von gegenseitiger Einwirkung der Molekeln, welche bei der chemischen Anziehung erscheint, insbesondere aber bei der Fähigkeit verschiedenartiger Molekeln mit einander in Verbindung zu treten. Ein solcher Zustand muss in den Lösungen und anderen, als unbestimmte chemische Verbindungen bezeichneten Systemen angenommen werden. Nach der Vorstellung, welche wir in diesem Buche durchzuführen suchen, müssen in solchen Systemen sowol Verbindungen verschiedenartiger Molekeln, als auch Zersetzungsprodukte dieser Verbindungen vorhanden sein, wie im Untersalpetersäureanhydrid N^2O^4 und NO^2. Zugleich muss angenommen werden, dass die Molekeln *A*, welche in einem gegebenen Moment mit *B* zu *AB* verbunden sind, im nächsten sich trennen, um dann von Neuem im gebundenen Zustande zu erscheinen. Eine andere Vorstellung lässt sich von den Fällen des chemischen Gleichgewichts in dissoziirten Systemen nicht gewinnen.

20) Auf diese Weise befestigte sich der grundlegende Gedanke eines einheitlichen harmonischen Typus des Weltbaues, einer der Gedanken, welche den menschlichen Geist zu allen Zeiten durchdrangen und der Hoffnung Raum lassen, dass man mit der Zeit auf dem mühevollen Wege der Entdeckungen, Beobachtungen, Versuche, Gesetze, Hypothesen und Theorien auch in der Erkenntniss des unsichtbaren, inneren Baues der materiellen Körper zu derselben Klarheit und Genauigkeit gelangen wird, welche gegenwärtig in Bezug auf unsere Kenntnisse vom sichtbaren Baue des Weltsystems bestehen. Nur wenige Jahre sind vergangen, seit das Avogadro-Gerhardt'sche Gesetz in der Wissenschaft festen Fuss fasste; viele der noch heute auf dem Gebiete der Chemie thätigen Forscher haben es mit erlebt. Nicht zu verwundern ist also, dass in der Molekularmechanik noch nicht Vieles errungen ist, aber die Theorie der Gase, welche mit dem Begriff der Molekel so eng verknüpft ist,



Je mehr Atome sich zu einer Molekel vereinigen, desto komplizirter ist die entstehende Substanz. Das Gleichgewicht der verschiedenartigen Atome kann hierbei mehr oder weniger beständig sein und es entstehen dem entsprechend Verbindungen von grösserer oder geringerer Beständigkeit. Die physikalischen und mechanischen Umwandlungen verändern die Bewegungsgeschwindigkeit und die Entfernung der einzelnen Molekeln (im Körper) oder der sie zusammensetzenden Atome von einander, während das zuvor bestehende Gleichgewicht des Systems ungestört bleibt; bei chemischen Umwandlungen dagegen erleiden die Molekeln selbst Veränderungen, d. h. es verändern sich die Bewegungsgeschwindigkeit, die gegenseitige Lage, Qualität und Quantität der Atome in den Molekeln.

Atome sind die kleinsten Mengen oder die untheilbaren chemischen Massen **der Elemente, aus welchen die Molekeln einfacher und zusammengesetzter Körper bestehen.**

Die Atome sind wägbar, die Summe ihrer Gewichte bildet das Gewicht der aus ihnen zusammengesetzten Molekeln, und die Summe der Gewichte der Molekeln — das Gewicht der Körper, d. h. Dasjenige, was die Gravitation und alle von der Masse des Stoffes abhängigen Erscheinungen bedingt.

Die Elemente sind nicht nur durch ihre selbstständige Existenz, die Unfähigkeit sich in einander umzuwandeln u. s. w., sondern auch durch das Gewicht ihrer Atome charakterisirt.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften werden bestimmt durch das Gewicht, die Zusammensetzung und die Natur der den Körper bildenden Molekeln und durch das Gewicht und die Natur der die Molekeln zusammensetzenden Atome.

Die Gesammtheit dieser der **Molekularmechanik** angehörenden Begriffe liegt allen neueren Errungenschaften der Physik und Chemie seit Aufstellung des Avogadro-Gerhardt'schen Gesetzes zu Grunde. Die fruchtbringende Bedeutung dieser Prinzipien zeigt sich in unserem ganzen heutigen chemischen Wissen auf Schritt und Tritt. An dieser Stelle soll die Anwendung des Gesetzes nur an einigen wenigen Beispielen veranschaulicht werden.

Da unter dem Atomgewicht die geringste Menge eines Elementes zu verstehen ist, welche in den verschiedenen Molekeln enthalten sein kann, so müssen wir, um das Atomgewicht des Sauerstoffs zu bestimmen, die Molekeln seiner Verbindungen betrachten, die theils schon beschrieben worden sind, theils noch später besprochen werden sollen:

---

genügt mit ihren Erfolgen schon allein, um zu zeigen, dass die Zeit nicht mehr fern ist, wo unsere Kenntniss des inneren Baues der Stoffe eine rasche Zunahme erfahren werden.



	Molekulargewicht.	Gewicht des Sauerstoffs.
H^2O	18	16
N^2O	44	16
NO	30	16
NO^2	46	32
HNO^3	63	48
CO	28	16
CO^2	44	32

Die Zahl solcher Verbindungen liesse sich noch bedeutend vermehren, aber das Resultat wäre dasselbe: es würde sich, wie in diesen Beispielen, ergeben, dass in den Molekeln der Sauerstoffverbindungen niemals weniger als 16 Gewichtstheile Sauerstoff enthalten sind und dass die Menge desselben immer $n.16$ beträgt, wobei n eine ganze Zahl ist. Die Molekulargewichte der aufgezählten Verbindungen sind entweder direkt aus ihrer Dichte im gas- oder dampfförmigen Zustande oder durch ihre Reaktionen bestimmt worden. So z. B. ist die Dampfdichte der Salpetersäure (die oberhalb der Siedetemperatur sich leicht zersetzt) nicht genau bestimmt, aber in Anbetracht des Umstandes, dass diese Verbindung 1 Gewthl. Wasserstoff enthält, sowie auf Grund aller ihrer Eigenschaften und Reaktionen, kann sie nur die oben angeführte Molekularzusammensetzung besitzen. — Auf dieselbe Weise, wie wir soeben beim Sauerstoff gesehen, lässt sich auch das Atomgewicht eines jeden anderen Elementes bestimmen, wenn das Molekulargewicht und die Zusammensetzung seiner Verbindungen bekannt sind. Man überzeugt sich z. B. leicht davon, dass in den Verbindungen des Kohlenstoffs nie weniger als $n.12$ Theile desselben enthalten sind, dass also $C = 12$ ist, nicht $C = 6$, wie vor Gerhardt angenommen wurde. Auf diese Weise wurden die heute gebräuchlichen und noch jetzt als Gerhardt'sche bezeichneten Atomgewichte O, N, C, Cl, S u.s. w. ermittelt und definitiv festgestellt. Bei den Metallen, von denen viele keine einzige flüchtige Verbindung geben, lassen sich die Atomgewichte dennoch nach Methoden bestimmen, die weiter unten beschrieben werden sollen, aber auch hier muss in zweifelhaften Fällen das Avogadro-Gerhardt'sche Gesetz zu Hilfe genommen werden. So z. B. liessen gewisse Analogien dem Beryllium das Atomgewicht $Be = 13,5$ zuschreiben, wobei sein Oxyd die Zusammensetzung Be^2O^3 und seine Chlorverbindung $BeCl^3$ haben musste, obgleich vieles Andere, in Bezug auf die Verbindungen dieses Elementes bekannte, für das Atomgewicht $Be = 9$ (das Oxyd — BeO und das Chlorid — $BeCl^2$) sprach [21]). Als aber gefunden wurde,

21) Wenn $Be = 9$ angenommen wird und die Formel des Chlorberylliums $= BeCl^2$, so enthält diese Verbindung auf 9 Th. Beryllium 71 Th. Chlor, das Molekulargewicht beträgt dann $BeCl^2 = 80$ und die Dampfdichte muss $= 40$ oder n.40 sein. Ist



dass die Dampfdichte des Chlorberylliums nahezu 40 beträgt, so konnte kein Zweifel mehr darüber bestehen, dass sein Molekulargewicht = 80 ist, entsprechend der Formel $BeCl^2$ und nicht $BeCl^3$, es musste also auch für das Beryllium das Atomgewicht 9 und nicht 13,5 angenommen werden.

Seitdem die Begriffe der Molekel und des Atoms eine feste Grundlage erhalten haben, bringen die chemischen Formeln nicht nur die Zusammensetzung [22]), sondern auch das Molekulargewicht oder die Dampfdichte, d. h. eine ganze Reihe der wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften der Stoffe zum Ausdruck, denn die Dampfdichte oder das Molekulargewicht und die Zusammensetzung der Körper bedingen wieder eine Menge anderer Eigenschaften

---

dagegen Be = 13,5 und Chlorberyllium = $BeCl^3$, so kommen auf 13,5 Th. Beryllium 106,5 Th. Chlor. das Molekulargewicht ist dann 120 und die Dampfdichte 60 oder n.60. Die Zusammensetzung ist aber in beiden Fällen dieselbe, denn 9 : 71 = 13,5 : 106,5. Dieses Beispiel zeigt, dass bei Annahme verschiedener Atomgewichte, auf den ersten Blick sehr verschiedene Formeln sowol die procentische Zusammensetzung von Verbindungen, als auch die Eigenschaften, welche die Gesetze der multiplen Proportionen und der Aequivalente verlangen, gleich gut zum Ausdruck bringen können. Als früher die Atomgewichte: H = 1, O = 8, C = 6, Si = 21 u. s. w. angenommen wurden, konnte die Zusammensetzung der Körper bei Anwendung der Dalton'schen Gesetze mit vollkommener Genauigkeit ausgedrückt werden. Die heutigen Gerhardt'schen Atomgewichte: H = 1, O = 16, C = 12, Si = 28, welche Multipla der früheren sind, entsprechen denselben Forderungen. Die Wahl der einen oder anderen der multiplen, für ein Atomgewicht möglichen Werthe lässt sich nicht treffen, so lange die Begriffe der Molekel und des Atoms nicht festgestellt sind; dieses ist aber erst auf Grund des Avogadro-Gerhardt'schen Gesetzes geschehen und daher sind unsere heutigen Atomgewichte ein Ergebniss dieses Gesetzes.

22) Um auf Grund der Formel den Procentgehalt der einfachen Körper in einer gegebenen Verbindung zu berechnen, muss eine einfache Proportion aufgestellt werden. Beim Chlorwasserstoff z. B. zeigt die Formel HCl, dass in 36,5 Th. dieser Verbindung 35,5 Th. Chlor und 1 Th. Wasserstoff enthalten sind. 100 Th. Chlorwasserstoff enthalten also um so viel mal mehr Wasserstoff, als 1 Th., um wieviel 100 grösser ist als 36,5, hieraus ergibt sich die Proportion x : 1 = 100 : 36,5 und x = 2,739. Folglich enthalten 100 Th. Chlorwasserstoff 2,739 Th. Wasserstoff. Um überhaupt, nach einer Formel den Procentgehalt zu berechnen, setzt man an Stelle der Symbole der Elemente die entsprechenden Atomgewichte (multiplizirt mit dem am Symbol stehenden Koëffizienten), addirt dieselben und berechnet, da der Gehalt jedes einzelnen Elementes in der Summe bekannt ist, auf Grund der Proportion den Gehalt des einen oder anderen Elementes in 100 oder einer beliebigen andern Anzahl von Theilen der Verbindung. Wenn umgekehrt nach der Procentzusammensetzung die chemische Formel gefunden werden soll, so dividirt man den Procentgehalt jedes der elementaren Bestandtheile durch das entsprechende Atomgewicht und vergleicht die erhaltenen Quotienten; dieselben müssen in einem einfachen multiplen Verhältniss zu einander stehen. Um z. B. nach der procentischen Zusammensetzung des Wasserstoffhyperoxyds: 5,88 pCt Wasserstoff und 94,12 pCt Sauerstoff, die Formel aufzustellen, dividirt man den Procentgehalt des Wasserstoffs durch 1, den des Sauerstoffs durch 16; man erhält dann die Quotienten 5,88 und 5,88, welche sich wie 1 : 1 verhalten. Das Wasserstoffhyperoxyd enthält also auf je ein Atom Wasserstoff — ein Atom Sauerstoff.



Die Dampfdichte ist $D = \frac{2}{M}$. Die Formel des Aethyläthers (eines Bestandtheiles der Hoffmann'schen Tropfen) z. B ist $C^4H^{10}O$, das Molekulargewicht folglich = 74 und die Dampfdichte = 37, wie auch der Versuch bestätigt. Die Dichte der Dämpfe und Gase ist also nicht mehr eine nur aus dem Versuch sich ergebende (empirische) Grösse, sondern ihre Bedeutung ist eine rationale geworden. Erinnert man sich ferner, dass 2 Gramm Wasserstoff, d. h. das in Grammen ausgedrückte Molekulargewicht dieses als Einheit dienenden Gases, bei 0° und 760 mm Druck ein Volum von 22,3 Liter (oder 22300 cc.) einnimmt, so lässt sich aus den chemischen Formeln direkt das Gewicht der Volumeinheiten von Gasen und Dämpfen berechnen, da das **Volum der Gramm-Molekulargewichte aller** anderen Gase und Dämpfe, ebenso wie das des Wasserstoffs, bei 0° und 760 mm **22,3** Liter beträgt. So z. B. ist für Kohlensäuregas CO^2 das Molekulargewicht M = 44, folglich nehmen 44 Grm. dieses Gases bei 0° und 760 mm 22,3 Liter ein; ein Liter desselben wiegt also 1,97 Grm.— Die Gesetze von Gay-Lussac, Mariotte und Avogadro-Gerhardt lassen sich in folgender Formel zusammenfassen [23]):

$$6255\, s\, (273 + t) = Mp,$$

Die oben gegebene praktische Regel zur Aufstellung von Formeln auf Grund der procentischen Zusammensetzung lässt sich folgendermaassen beweisen. Nehmen wir an, dass zwei Elemente (einfache oder zusammengesetzte), deren Atomgewichte und Symbole A und B sind, eine Verbindung geben, welche x Atome A und y Atome B enthält — also A^xB^y, bilden. Nach der Formel enthält also die Verbindung xA Gewichtstheile des ersten Elementes und yB des zweiten; 100 Th. der Verbindung enthalten also (nach der Proportion) $\frac{100 \cdot xA}{xA + yB}$ des ersten Elementes und $\frac{100 \cdot yB}{xA + yB}$ des zweiten. Dividiren wir diese Procentmengen durch die entsprechenden Atomgewichte, so erhalten wir im ersten Falle $\frac{100 \cdot y}{xA + yB}$, im zweiten $\frac{100 \cdot y.}{xA + yB}$ Diese Quotienten verhalten sich wie x : y, d. h. wie die Mengen der Atome der beiden Elemente

Wir bemerken noch, dass selbst die chemische Nomenklatur durch den Begriff der Molekel an Deutlichkeit und Folgerichtigkeit gewinnt, indem dann der Name auch die Zusammensetzung direkt ausdrückt. Die Bezeichnung Kohlendioxyd z. B. gibt von CO^2 eine klarere und vollständigere Vorstellung, als Kohlensäuregas oder selbst Kohlensäureanhydrid Viele Chemiker geben dieser neuen Nomenklatur bereits den Vorzug, aber die Benennung von Körpern ausschliesslich nach ihrer Zusammensetzung ohne Hinweis auf ihre Eigenschaften hat gegenüber der heutigen Nomenklatur auch gewisse Nachtheile. Schwefeldioxyd SO^2 sagt dasselbe, wie Barymdioxyd BaO^2, während die Bezeichnung Schwefligsäureanhydrid auf die sauren Eigenschaften der Verbindung hinweist. Wahrscheinlich wird es mit der Zeit gelingen, die Vortheile beider Nomenklaturen in einer harmonischen chemischen Sprache zu kombiniren.

23) Diese Formel (welche ich in meinem Werke über die Elastizität der Gase und in den Comptes rendus 1876 Fevr. in etwas anderer Form gegeben habe) wird folgendermaassen abgeleitet. Nach dem Avogadro-Gerhardt'schen Gesetz ist für

wobei s das Grammgewicht eines Cubikcentimeters des Gases oder Dampfes bei der Temperatur t und dem Druck p (in Centimetern Quecksilbersäule) und M das Molekulargewicht des Gases ist. So z. B. ist bei 100° und 760 mm (einer Atmosphäre) das Gewicht eines Cubikcentimeters Aethyläther (M = 74) gleich $s = 0{,}0024$[24]).

Da die Molekeln vieler einfacher Körper (H^2, O^2, N^2, Cl^2, Br^2, S^2 — wenigstens bei hohen Temperaturen) gleichartig zusammengesetzt sind, so geben die Formeln der von ihnen gebildeten Verbindungen direkt die Volumzusammensetznng an. So z. B. zeigt die Formel HNO^3, dass man bei der Zersetzung der Salpetersäure 1 Volum Wasserstoff, 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Sauerstoff erhält.

Von der elementaren und Volumzusammensetzung und den Dampfdichten hängen direkt viele mechanische, physikalische und chemische Eigenschaften der Körper ab, daher gibt das gegenwärtig allgemein angenommene System der Atome und Molekeln die Möglichkeit viele höchst komplizirte Verhältnisse auf einfachere zurückzuführen. Es lässt sich z. B. leicht beweisen, dass die **lebendige Kraft der Molekeln aller Gase und Dämpfe gleich ist.** In der That, die Mechanik lehrt, dass die lebendige Kraft einer in Bewegung befindlichen Masse $= {}^1/_2\, mv^2$ ist, wenn m die Masse und v die Geschwindigkeit bezeichnet. In Bezug auf Molekeln ist $m = M$ oder gleich dem Molekulargewichte, und die Bewegungsgeschwindigkeit der Gasmole-

---

alle Gase M = 2D, wobei M das Molekulargewicht und D die Dichte in Bezug auf Wasserstoff bezeichnet. Die Dichte ist aber gleich dem Grammgewichte S_0 eines Cubikcentimeters des Gases bei 0° und 76 cm. Druck, dividirt durch 0,0000896 (das Gewicht von 1 cc. Wasserstoff). Das Gewicht S eines Cubikcentimeters des Gases bei der Temperatur t und dem Druck p (in Centimetern) ist $= \frac{sp}{76\,(1 + \alpha t)}$. Folglich ist $S_0 = s \cdot 76\,(1 + \alpha t)p$. Hieraus ergiebt sich $D = \frac{76 \cdot s\,(1 + \alpha t)}{0{,}0000896\, p}$ und $M = \frac{152\, s\,(1 + \alpha t)}{0{,}0000896\, p}$; aus letzterem berechnet sich der im Text gegebene Ausdruck, da $\frac{1}{\alpha} = 273$. Anstatt s kann $\frac{m}{v}$ gesetzt werden, wobei m das Gewicht und v das Volum des Dampfes ist.

24) Diese Formel lässt sich direkt zur Auffindung des Molekulargewichtes nach den Daten für die Dampfdichte gebrauchen, da $s = \frac{m}{v}$ ist, d. h. dem Gewicht des Dampfes, dividirt durch sein Volum, und folglich nach den Versuchsdaten $M = \frac{6255 \cdot m \cdot (273 + t)}{pv}$. Demnach kann anstatt der im Kap. II, Anm. 33 gegebenen Formel $pv = R\,(273 + t)$, in welcher R mit der Masse und der Natur des Gases variirt, die Formel $pv = 6255 \cdot \left(\frac{m}{M}\right) \cdot (273 + t)$ angewandt und, wenn die Gewichtsmenge des Gases m gleich dem Molekulargewicht gesetzt wird, die für alle Gase geltende Formel $pv = 6255\,(273 + t)$ benutzt werden.

keln gleich einer Konstante, die wir durch *C* bezeichnen wollen, dividirt durch die Quadratwurzel aus der Dichte des Gases [25]) also $= \frac{C}{\sqrt{D}}$; da nun $D = \frac{M}{2}$ so ist die lebendige Kraft der Molekeln $= C^2$, d. h. eine Konstante, wie zu beweisen war[26]). Die spezifische Wärme der Gase (wie wir später sehen werden) und viele andere Eigenschaften derselben werden gleichfalls durch ihre Dichte und folglich auch durch ihr Molekulargewicht bestimmt. Beim Uebergange von Gasen und Dämpfen in den flüssigen Zustand wird die sogen. **latente Verdampfungswärme** frei; dieselbe steht, wie sich erweist, ebenfalls in einem Abhängigkeitsverhältniss zu dem Molekulargewichte. Die Beobachtung ergibt folgende latente Verdampfungswärmen: für Schwefelkohlenstoff $CS^2 = 90$, Aether $C^4H^{10}O = 94$, Benzol $C^6H^6 = 109$, Weingeist $C^2H^6O = 200$, Chloroform $CHCl^3 = 67$ u. s. w. Diese Zahlen geben die Wärmemengen an, welche zur Ueberführung je eines Gewichtstheiles der genannten Körper in Dampf erforderlich sind; werden dagegen die Wärmemengen auf die Molekulargewichte bezogen, so zeigt sich eine merkwürdige Gleichförmigkeit derselben. Beim Schwefelkohlenstoff entspricht der Formel CS^2 das Molekulargewicht 76; die auf dies Molekulargewicht bezogene latente Verdampfungswärme ist also $= 76 \cdot 90 = 6840$; beim Aether $= 9656$, beim Benzol $= 8502$, beim Weingeist $= 9200$,

---

25) Kap. I., Anm. 34.

26) In naher Beziehung hierzu steht die **Geschwindigkeit des Schalles in Dämpfen und Gasen**. Der Ausdruck für dieselbe ist $\sqrt{\frac{kpg}{D(1 + \alpha t)}}$, in welchem *k* das Verhältniss der beiden spezifischen Wärmen (das für Gase, deren Molekel 2 Atome enthält, nahezu gleich 1,4 ist), *p* den Druck des Gases in Gewichtsmengen (d. h. den in Quecksilberhöhe angegebenen Druck multiplizirt mit dem spezifischen Gewicht des Quecksilbers), *g* die Intensität der Schwere, D das Gewicht eines Cubikmaasses Gas, $\alpha = 0,00367$ und *t* die Temperatur bezeichnet. Da D aus der Zusammensetzung des Gases sich ergibt, so findet man nach der Formel, wenn *k* gegeben ist, die Geschwindigkeit des Schalles und umgekehrt, aus dieser letzteren den Werth von *k*. Mit besonderer Leichtigkeit lässt sich die relative Geschwindigkeit des Schalles in zwei Gasen bestimmen (Kundt).

Wird ein etwa 1 m. langes, mit einem Gase gefülltes und an beiden Enden zugeschmolzenes Glasrohr in horizontaler Lage in der Mitte eingeklemmt, so lässt sich durch Reiben des Rohrs (von der Mitte nach den Enden) mit einem nassen Lappen das Rohr und das Gas leicht in longitudinale Schwingungen versetzen. Um die Schwingungen des Gases sichtbar zu machen, kann man vor dem Füllen des Rohres mit Gas Lycopodiumsporen (Semen Lycopodii der Apotheken) in dasselbe bringen. Die Sporen lagern sich dann in Figuren, deren Zahl von der Geschwindigkeit des Schalles in dem betreffenden Gase abhängt. Entstehen z. B. 10 Figuren, so ist die Geschwindigkeit des Schalles im Gase 10 mal geringer als im Glase. Offenbar lässt sich auf diese Weise die Geschwindigkeit in verschiedenen Gasen leicht vergleichen. Der Versuch hat gelehrt, dass die Geschwindigkeit des Schalles im Sauerstoff 4 mal geringer ist, als im Wasserstoff; dies ist aber das umgekehrte Verhältniss der Quadratwurzeln aus den Dichten oder Atomgewichten des Sauerstoffs und Wasserstoffs.

beim Chloroform = 8007; beim Wasser = 9620 u. s. w. Somit ist die latente Verdampfungswärme von Molekularmengen bei verschiedenen Körpern ziemlich dieselbe, sie variirt nur zwischen 7 und 10 Tausend Wärmeeinheiten, während sie, auf 1 Gewichtstheil bezogen, bedeutenden Schwankungen unterliegt und z. B beim Wasser 10 mal grösser ist, als beim Chloroform u. s. w. [27]).

Ein anderes Beispiel der unmittelbaren Abhängigkeit der Eigenschaften von dem Molekulargewichte ist folgendes. Löst man in dem 200-fachen Molekulargewicht Wasser (z. B. 3600 g.) je ein Molekulargewicht verschiedener Chlormetalle z. B. NaCl, $CaCl^2$, $BaCl^2$ u. a., so zeigt sich, dass das spezifische Gewicht der Lösung um so grösser wird, je grösser das Molekulargewicht des gelösten Salzes ist [28]):

	Molekulargewicht.	Spezifisches Gewicht bei 15°.
HCl	36,5	1,0041
NaCl	58,5	1,0106
KCl	74,5	1,0121
$BeCl^2$	80	1,0138
$MgCl^2$	95	1,0203
$CaCl^2$	111	1,0236
$NiCl^2$	130	1,0328
$ZnCl^2$	136	1,0331
$BaCl^2$	208	1,0489

Uebrigens hängen nicht alle Eigenschaften der Stoffe von dem Molekulargewicht allein ab [29]). Nicht nur chemische, sondern auch

27) Wenn auch die Anwendung des Begriffs der Molekularmengen auf die latente Verdampfungswärme kein strenges Gesetz ergibt, so lässt sie doch eine gewisse Gleichmässigkeit in den Zahlen erkennen, die sonst nur als ein empirisches Ergebniss des Versuches erscheinen. Molekulare Mengen von Flüssigkeiten verbrauchen beim Verdampfen nahezu gleiche Wärmemengen. Wahrscheinlich liegen die Zahlen für die latente Verdampfungswärme von Molekularmengen so nahe, weil die lebendige Kraft der Bewegung in den Molekeln, wie wir gesehen haben, eine konstante Grösse ist.

28) Ausführliches hierüber in meiner Schrift «Untersuchung der wässerigen Lösungen nach ihrem spezifischen Gewichte» (in russ. Spr.) 1887, S. 426.

29) Eine der bemerkenswerthesten Anwendungen der aus dem Avogadro-Gerhardt'schen Gesetz sich ergebenden Begriffe bilden die an verdünnten Lösungen beobachteten Gesetzmässigkeiten, von denen im I-sten Kapitel (Anm. 19, 49, 50, 51) die Rede war. Die ursprünglich von Traube, Pfeffer und insbesondere de-Vries angestellten Versuche bestanden in Folgendem. Traube zeigte, dass gewisse aus unlöslichen Substanzen bestehende Membranen (eine solche entsteht z. B. bei der Einwirkung von Kupfersalzen auf Ferrocyankalium) Wasser durchlassen, während die im Wasser gelösten Substanzen nicht hindurchgehen. Diese Beobachtung ermöglichte es den osmotischen Druck zu bestimmen, wie in dem Kap. I., Anm. 19 beschriebenen Versuche. De-Vries fand ferner in den Pflanzenzellen ein bequemes Mittel um zu bestimmen, ob gegebene Lösungen gleichen osmotischen Druck ausüben (isoton sind) oder nicht. Zu diesem Zweck wird eine Schicht gefärbter Pflan-

viele physikalische Eigenschaften werden durch die Zusammensetzung der Molekeln und die Eigenschaften der in ihnen enthaltenen elementaren Atome bestimmt. So z. B. hängt das spezifische Gewicht fester und flüssiger Körper (wie wir später sehen werden) hauptsächlich von den Atomgewichten der in ihnen enthaltenen Elemente ab; schwere, einfache und zusammengesetzte Körper werden nur von Elementen von hohem Atomgewicht, wie Gold, Platin, Uran, gebildet. Auch im freien Zustande gehören diese einfachen Körper zu den schwersten. Körper dagegen, welche Elemente von geringem Atomgewicht enthalten, wie H, C, O, N (z. B. viele organische Verbindungen) besitzen niemals ein hohes spezifisches Gewicht; dasselbe übersteigt nur um ein geringes die Dichte des Wassers. Je grösser die Menge des Wasserstoffs (des leichtesten Elementes) in einer Verbindung ist, desto geringer wird gewöhnlich das spezifische Gewicht, so dass häufig Körper entstehen, die leichter als Wasser sind. Ebenso hängt die Lichtbrechung ganz von der Menge und der Natur der in den Körpern enthaltenen Elemente

---

zenzellen, z. B. von Tradescantia discolor, unter dem Mikroskop mit der zu untersuchenden Lösung befeuchtet. Wenn der osmotische Druck der Lösung geringer, als der Druck des flüssigen Zellinhaltes, oder demselben gleich ist, so tritt keine wahrnehmbare Veränderung ein. Ist dagegen der osmotische Druck der Lösung grösser, so tritt aus den Zellen Wasser aus, der gefärbte Zellinhalt zieht sich zusammen und löst sich von der Zellenwandung ab, was unter dem Mikroskop leicht zu beobachten ist. Kennt man also für irgend eine Substanz, z. B. Zucker, den osmotischen Druck der einen verschiedenen Gehalt besitzenden Lösungen, so lässt sich der osmotische Druck auch für alle anderen Substanzen bestimmen, da der direkte Versuch lehrt, dass dieser Druck proportional der Konzentration der Lösung wächst. — Um die auf diese Weise erhaltenen Resultate zu veranschaulichen, genügt es mithin irgend eine Substanz, z. B. Zucker, bei einer beliebigen Konzentration seiner Lösung zu betrachten.

Es beträgt z. B. der osmotische Druck einer einprocentigen Zuckerlösung (vergl. S. 75) nach den Versuchen von Pfeffer (1877), $= 53,5$ cm. bei 14°. Der Formel des Zuckers — $C^{12}H^{22}O^{11}$ entspricht das Molekulargewicht $M = 342$ und, da das Gewicht eines Cubikcentimeters einer einprocentigen Zuckerlösung $= 1,003$ g., also das Gewicht des Zuckers in einem Cubikcentim. dieser Lösung oder s in der im Text (S. 353) gegebenen Formel $= 0,01003$ g. beträgt, so finden wir nach dieser Formel: $6255\ s\ (273 + t) = Mp$, den Werth $p = 52,6$, bei $t = 14$. Dies zeigt, dass *der Zucker, wenn er statt in Lösung, im dampfförmigen Zustande sich befände, nach dem Avogadro-Gerhardt'schen Gesetze einen dem osmotischen gleichen Druck ausüben müsste.* Dieses Ergebniss (das noch nicht vollkommen aufgeklärt ist) bildet die Grundlage der Van't Hoff'schen Regel für $i = 1$ (Kap. I., Anm. 19 und 49).

Das Molekulargewicht übt also einen bestimmten Einfluss auf den osmotischen Druck aus (und folglich auch auf die Dampftension und die Gefriertemperatur von Lösungen, s. Kap. I., Anm. 49) und, umgekehrt, kann nach dem osmotiscken Drucke, wie nach der Dampfdichte, das Molekulargewicht bestimmt werden.

Diese Einfachheit der Verhältnisse wird aber nur bei verdünnten Lösungen von Substanzen beobachtet, welche, wie der Zucker, den elektrischen Strom nicht leiten und für die $i = 1$ ist. Bei Salzen und Säuren, die den Strom leiten, variirt diese

ab[30]). Ein interessantes Beispiel bietet in dieser Beziehung der Diamant, dessen hoher Lichtbrechungskoëffizient Newton voraussehen liess, dass dieser Körper einen brennbaren Stoff enthalten müsse, da viele brennbare Oele gleichfalls stark lichtbrechend sind.

Grösse bis $i = 4$ (Kap. I., Anm. 49). Um diese Erscheinung zu erklären, nimmt Arrhenius (theilweise im Anschluss an Hittorf und Clausius) an, dass solche Körper in den Lösungen (besonders in verdünnten) zum Theil dissoziirt sind, wodurch die Anzahl der Molekeln vergrössert wird (Kap. I., Anm. 45). Da Vorstellungen dieser Art noch sehr wenig ausgearbeitet sind und bei Betrachtung der Lösungen von diesem mit besonderm Nachdruck von Ostwald vertheidigten Standpunkte aus, das Wasser oder überhaupt die Lösungsmittel, deren Rolle in den Lösungen (insbesondere verdünnten) eine unverkennbare ist, gänzlich ausser Acht gelassen werden, so halte ich es für nicht angezeigt, hier auf die Arrhenius'sche Theorie einzugehen, obgleich dieselbe meiner Ansicht nach entwickelungsfähige Keime in sich schliesst und mit der Zeit sich mit einer vollständigeren Theorie der Lösungen verschmelzen kann.

Ich erwähne nur noch, dass der osmotische Druck in den Zellen von Organismen mehrere Atmosphären erreicht und wahrscheinlich eine der Ursachen ist, welche die eigenthümlichen Funktionen dieser Zellen bestimmen. Demnach muss eine Erforschung dieser Erscheinungen nicht nur zur Vervollkommnung der Theorie der Lösungen beitragen, sondern auch die Fortschritte der Physiologie fördern.

30) In Bezug auf das Lichtbrechungsvermögen sei zunächst daran erinnert, dass der Brechungsindex auf zwei verschiedene Arten ausgedrückt wird: a) entweder werden alle Daten auf einen Lichtstrahl von bestimmter Wellenlänge, z. B. die Fraunhofer'sche (Natrium-) Linie D des Sonnenspektrum's oder den rothen Strahl (des Wasserstoffspektrums), dessen Wellenlänge 656 Millionstel Millimeter beträgt, bezogen; b) oder man wendet Cauchy's Formel an, welche die Abhängigkeit des Brechungsindex und der Lichtzerstreuung von der Wellenlänge ausdrückt: $n = A + \frac{B}{\lambda^2}$, wo A und B zwei jedem Körper eigenthümliche, aber für alle Strahlen des Spektrums gleichbleibende Konstanten und λ die Wellenlänge des Strahles, für den der Brechungsindex n ist, bedeuten. Wird diese letztere Methode angewandt, so ist gewöhnlich die von der Lichtzerstreuung unabhängige Grösse A Objekt der Untersuchung. Gladstone, Landolt u. a., welche den Begriff der Refraktionsäquivalente in die Wissenschaft einführten und deren Untersuchungen wir hier in Kürze erwähnen wollen, haben die erstere Methode benutzt.

Der **Lichtbrechungsindex** n einer gegebenen Substanz nimmt, wie schon längst bekannt ist, mit der Dichte D ab, so dass die Grösse $\frac{(n-1)}{D} = c$ für einen Lichtstrahl von bestimmter Wellenläge und eine gegebene Substanz nahezu konstant ist. Diese Konstante wird als *Refraktionsenergie* (refractive energy) bezeichnet und das Produkt dieser Grösse mit dem Atom- oder Molekulargewicht als *Refraktionsäquivalent*. Der Brechungsindex des Sauerstoffs ist 1,00021, der des Wasserstoffs 1,00014, die Dichten dieser Gase (auf Wasser bezogen) sind 0,00143 und 0,00009, die Atomgewichte O = 16, H = 1, folglich sind ihre Refraktionsäquivalente 3,0 und 1,5. Das Wasser ist H^2O, foglich die Summe der Refraktionsäquivalente seiner Bestandtheile $= 2 . 1,5 + 3,0 = 6$. Der Brechungsindex des Wassers ist 1,331, hieraus ergibt sich das Refraktionsäquivalent = 5,958 oder fast=6, wie das durch obige Rechnung gefundene. Der Vergleich der verschiedenen Refraktionsäquivalente zeigt, dass die Summe der Refraktionsäquivalente der Atome, welche eine Verbindung (oder ein Gemisch) zusammensetzen, (annähernd) gleich ist dem Refraktionsäquivalent der Verbindung selbst. Nach den Unter-

Was die Erforschung rein chemischer Verhältnisse und insbesondere die Erklärung der Reaktionen und der chemischen Struktur der Körper betrifft, so verdanken diese dem Avogadro-Gerhardt'schen Gesetze ihre grössten Erfolge. Die heutige Chemie, von den Gesetzen und Begriffen ausgehend welche Lavoisier in die Wissenschaft einführte, hat zu ihrer Grundlage die Gesetze Dalton's, Avogadro-Gehardt's, Berthollet's Lehre vom Gleichgewicht bei chemischen Wechselwirkungen und die von Sainte-Claire Deville eingeführten Begriffe der Dissoziation.

Achtes Kapitel.

Kohlenstoff und Kohlenwasserstoffe.

Die Bezeichnungen Kohle und Kohlenstoff sind scharf auseinander zu halten. Die Kohle, die wol jeder aus eigener Anschauung kennt, kann man nur schwer in chemisch reinem Zustande erhalten. Reine Kohle ist ein nicht schmelzbarer, brennbarer, einfacher Körper, der beim Glühen organischer Substanzen entsteht und eine schwarze, keine Spur von krystallinischer Struktur besitzende, in keinem Lösungsmittel sich lösende Masse darstellt. **Die Kohle ist ein Stoff,** dem bestimmte physikalische und chemische Eigenschaften zukommen. Sie ist ein Körper, der sich direkt mit Sauerstoff (beim Verbrennen zu Kohlensäuregas) verbindet. In den organischen Sub-

---

suchungen von Gladstone, Landolt, Hagen, Brühl, Kanonnikow u. a. besitzen die Elemente folgende Refraktionsäquivalente: H = 1,3; Li = 3,8; B = 4,0; C = 5,0; N = 4,1 (in den höheren Oxyden 5,3); O = 2,9; F = 1,4; Na = 4,8; Mg = 7,0; Al = 8,4; Si = 6,8; P = 18,3; S = 16,0; Cl = 9,9; K = 8,1; Ca = 10,4; Mn = 12,2; Fe = 12,0 (in den Oxydsalzen 20,1); Co = 10,8; Cu = 11,6; Zn = 10,2; As = 15,4; Bi = 15,3; Ag = 15,7; Cd = 13,6; J = 24,5; Pt = 26,0; Hg = 20,2; Pb = 24,8 u. s. w. Selbstverständlich konnten die Refraktionsäquivalente vieler dieser Elemente nur in den Lösungen ihrer Verbindungen bestimmt werden. War die Zusammensetzung der Lösung bekannt so konnte das Refraktionsäquivalent des einen der Bestandtheile nach denen aller übrigen bestimmt werden. Diese Berechnungen gründen sich auf die Annahme einer nicht streng durchführbaren Gesetzmässigkeit. Dennoch erlauben sie, mit Leichtigkeit nach der chemischen Zusammensetzung eines Körpers die Grösse seines Brechungsindex, wenn auch nur annähernd, zu bestimmen. So z. B. berechnet sich aus der Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoffs CS^2 = 76 und seiner Dichte 1,27 der Brechungsindex = 1,618 (da das Refraktionsäquivalent = 5 + 2·16 = 37), was der Wirklichkeit sehr nahe kommt. Offenbar wird hierbei im zusammengesetzten Körper eine einfache Vermischung der Atome angenommen und die physikalischen Eigenschaften der Verbindung auf die Eigenschaften der sie zusammensetzenden elementaren Atome zurückgeführt. Ohne diese Annahme wäre wol kaum der Versuch gemacht worden, die Brechungsindices der verschiedensten Körper unter ein einheitliches Gesetz zu bringen.



stanzen befindet sich die Kohle in Verbindung mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. In allen diesen Verbindungen ist aber die Kohle nicht als solche vorhanden, ebenso wie im Wasserdampfe kein Eis enthalten ist. Das in diesen Verbindungen Enthaltene wird Kohlenstoff genannt. Der **Kohlenstoff ist also ein Element**, das der Kohle, den aus ihr darstellbaren Stoffen und den Stoffen, aus welchen man die Kohle erhalten kann, gemeinsam ist. Der Kohlenstoff kann in Form von Kohle, aber auch in andern Formen — als Diamant und Graphit — auftreten. In anderen Fällen wird zwar eine solche Unterscheidung in der Bezeichnung eines Elementes und eines einfachen Körpers nicht gemacht: man bezeichnet als Sauerstoff sowol den einfachen Körper — das Sauerstoffgas und seine allotropische Modifikation, das Ozon, — als auch das Element Sauerstoff, welches in diesen einfachen Körpern und in zusammengesetzten Körpern, im Wasser, der Salpetersäure und dem Kohlensäuregas enthalten ist; offenbar enthält aber z. B. Wasser weder Sauerstoffgas, wie es sich im freien Zustande zeigt, noch auch Sauerstoff in Form von Ozon, sondern einen Stoff, der Sauerstoffgas, Ozon und Wasser bilden kann, d. h. das Element Sauerstoff, dem eine gewisse chemische Selbstständigkeit und ein Einfluss auf die Eigenschaften der sauerstoffhaltigen Verbindungen zukommt. Wasserstoffgas ist, wie wir gesehen haben, ein schwer reagirender Körper, Wasserstoff als Element dagegen besitzt in seinen Verbindungen eine im Vergleich mit anderen Elementen ausserordentlich grosse Beweglichkeit. Wir können uns den Kohlenstoff als ein Atom der Substanz der Kohle vorstellen und die Kohle als Aggregat solcher Atome, welche zu einem Ganzen — den Molekeln des einfachen Körpers — der Kohle — zusammengetreten sind. Das Atomgewicht des Kohlenstoffs muss man zu 12 annehmen, da dieses die geringste in die Molekeln seiner Verbindungen eingehende Menge ist; das Molekulargewicht der Kohle dagegen wird wahrscheinlich ein sehr bedeutendes sein. Dasselbe ist unbekannt, da die Kohle nicht in dampfförmigen Zustand übergeht und nur in wenige direkte Reaktionen eingeht (auch in diese nur bei sehr hoher Temperatur, wobei das Molekulargewicht wahrscheinlich sich ebenso ändert, wie beim Uebergang des Ozons in Sauerstoffgas).

Der Kohlenstoff findet sich in der Natur in den verschiedenartigsten Formen, sowol in freiem Zustande, als auch in Verbindungen. In freiem Zustande kennt man mindestens drei Modifikationen des Kohlenstoffs: Kohle, Graphit und Diamant. In Verbindungen kommt der Kohlenstoff als Kohlensäure in der Luft und im Wasser und in Form von kohlensauren Salzen und organischen Ueberresten in der Erdrinde vor. Sodann bildet er einen Bestandtheil der sogenannten **organischen Stoffe**, d. h. einer Menge von Substanzen,

aus welchen der Organismus der Thiere und Pflanzen besteht[1]). Die Verschiedenartigkeit dieser Substanzen ist allgemein bekannt. Wachs und Oele, Terpentinöl und Harze, Baumwolle und Eiweiss, das Zellgewebe der Pflanzen und das Muskelgewebe der Thiere, Weinsäure

1) **Das Holz** ist der nicht mehr in Lebensthätigkeit befindliche Theil der sogen. holzigen Pflanzenorgane; der lebende Theil von Baumstämmen z. B. (die Cambiumschicht) befindet sich zwischen der Rinde und dem Holz. Alljährlich wird aus den von den Wurzeln aufgenommenen und von den Blättern assimilirten Säften in dem Cambium eine neue Holzschicht abgelagert; daher kann man das Alter eines Baumes nach der Zahl dieser Holzschichten, der Jahresringe, bestimmen. Das nächstfolgende Jahr bewegen sich die Säfte schon in einer neuen Cambiumschicht, während die in den vorhergehenden Jahren gebildeten Schichten nur als Stütze für die lebenden Pflanzenorgane dienen. Ein lebender Baum kann als eine Kolonie von zahlreichen Pflanzenorganismen (Zellen), welche auf dieser einen Stütze leben, angesehen werden. Das Holz in seiner Masse besteht hauptsächlich aus einem Zellengewebe, in welchem Ablagerung von Holzstoff und sogen. inkrustirender Substanz stattgefunden hat. Der Zellstoff oder die Cellulose hat die Zusammensetzung $C^6H^{10}O^5$, die inkrustirende Substanz ist reicher an C und H und ärmer an O. Im frischen Holze ist das Gewebe von Wasser durchtränkt. Frisches Birkenholz enthält 31 pCt. Wasser, Lindenholz 47 pCt., Eichenholz 35 pCt., Kiefer und Tanne etwa 37 pCt. Beim Trocknen an der Luft verliert das Holz eine bedeutende Menge Wasser, denn es bleiben nicht mehr als 19 pCt. zurück. Beim künstlichen Trocknen ist der Wasserverlust noch grösser. Wird in die Poren des Holzes Wasser eingetrieben, so wird es schwerer als Wasser, da der Holzstoff ein spezifisches Gewicht von annähernd 1,6 besitzt. In frischem Zustande wiegt ein Cubikcentimeter Holz von Birke nicht über 0,901 g, Tanne 0,894, Linde 0,817, Espe 0,765; im getrockneten Zustande — Birkenholz 0,622, Kiefernholz 0,550, Tannenholz 0,355, Lindenholz 0,430. Guajakholz 1,342, Ebenholz 1,226. Es sei noch erwähnt, dass auf einem Hektar Wald der jährliche Zuwachs an Holz etwa 3000 Kilogramm, selten 5000 beträgt.

Was die mittlere Zusammensetzung des Holzes im lufttrocknen Zustande anbetrifft, so lässt sie sich folgendermaassen ausdrücken: hygroskopisches Wasser 15 pCt., Kohlenstoff 42 pCt., Wasserstoff 5 pCt., Sauerstoff und Stickstoff 37 pCt. und Asche 1 pCt. Bei 150° verliert das Holz sein hygroskopisches Wasser, bei 300° zersetzt es sich unter Bildung von lockerer brauner Kohle, der sogen. Röst- oder Rothkohle, bei 350° bildet sich schwarze Kohle. Aus den angeführten Zahlen über die Zusammensetzung des feuchten Holzes ersieht man, dass sein Wasserstoff als mit Sauerstoff verbunden angesehen werden kann, da zur Verbrennung dieses Wasserstoffs etwa 40 Gewichtstheile Sauerstoff nöthig sind. Im Holze brennt also fast nur der Kohlenstoff, so dass 100 Th. Holz ebensoviel Wärme entwickeln, wie 40 Th. Kohle; in Wirklichkeit gibt die Kohle mehr nützliche Wärme, da beim Brennen des Holzes ein Theil der entwickelten Wärme zur Verdampfung des im Holze enthaltenen Wassers verbraucht wird. Es wäre demnach höchst vortheilhaft zu Heizzwecken das Holz erst in Kohle zu verwandeln, wenn es gelingen könnte, aus 100 Th. Holz etwa 40 Th. Kohle zu erhalten. In der Praxis ist die Ausbeute aber viel geringer und übersteigt nie 30 pCt., da ein Theil des Kohlenstoffs beim Verkohlen des Holzes in gasförmigen Verbindungen oder als Theer u. s. w. verloren geht. Wenn Holz auf weite Strecken transportirt werden oder zur Erzielung sehr hoher Temperaturen dienen soll, so erweist sich die Verkohlung als vortheilhaft; selbst bei einer Ausbeute von 25 pCt. Beim Verbrennen entwickelt Holzkohle etwa 8000 cal., lufttrockenes Holz dagegen nur 2800 cal.; somit geben 7 Theile Kohle ebensoviel Wärme, wie 20 Th. Holz. Nun können aber 20 Th. Holz etwa 5 Th. Kohle geben. Was die Temperatur betrifft, welche beim Verbrennen erreicht wird, so kann sie bei Anwendung von Kohle bedeutend grösser sein als bei Benutzung von Holz, da 20 Th. brennenden Holzes,

und Stärke — sind kohlenstoffhaltige Verbindungen, welche in thierischen oder pflanzlichen Organismen vorkommen. Die Zahl solcher Verbindungen ist so gross, dass dieselben von den übrigen Stoffen gesondert betrachtet werden und einen besonderen Zweig der Chemie — die organische Chemie oder die Chemie der Kohlenstoffverbindungen, richtiger der Kohlenwasserstoffverbin-

---

ausser dem Kohlensäuregas, welches auch beim Verbrennen der entsprechenden Menge von Kohle entsteht, etwa 11 Th. Wasser geben, dessen Dämpfe zu ihrer Erhitzung eine bedeutende Wärmemenge verbrauchen.

Die Zusammensetzung der **grünen Pflanzentheile** - Blätter, jungen Zweige und Stengel — unterscheidet sich von der des Holzes dadurch, dass diese lebenden Organe viel Pflanzensaft enthalten; dieser ist reich an stickstoffhaltigen Substanzen (deren Menge im Holze sehr gering ist), an Mineralsalzen und an Wasser. Als Beispiel führen wir die Zusammensetzung des frischen und trockenen Klees an. 100 Th. des ersteren enthalten etwa 80 pCt. Wasser und 20 pCt. feste Substanz, und zwar 3,5 stickstoffhaltige (Eiweiss-) Substanzen, 9,5 lösliche und etwa 5 unlösliche stickstofffreie organische Substanzen und etwa 2 Asche. In trocknem Klee (Kleeheu) sind etwa 15 pCt. Wasser, 13 pCt. stickstoffhaltige und 7 pCt. Aschensubstanzen enthalten. Die Zusammensetzung der grünen Pflanzentheile zeigt, dass sie, wie das Holz, Kohle geben können. Sie zeigt aber auch die Ursache des verschiedenen Nährwerthes dieser Pflanzentheile und des Holzes. Der Gehalt an Stoffen, die ebenso wie stickstoffhaltige Substanzen, Stärke u. s. w. assimilirbar sind (d. h. in das Blut übergehen) und am Aufbau der thierischen Organismen sich betheiligen können, bedingt die Tauglichkeit der grünen Pflanzentheile zur Ernährung der Thiere. — Bei ausgiebiger Ernte kann ein Hektar Land in Form von Gräsern dieselbe Menge von kohlenstoffhaltigen Substanzen geben, wie in Form von Holz.

Bei der **trocknen Destillation** können 100 Th. trocknes Holz, ausser den schon erwähnten 25 Th. Kohle, noch etwa 10 und mehr Theile Theer, etwa 40 Th. einer wässerigen, Essigsäure und Holzgeist enthaltenden Flüssigkeit und etwa 25 Th. Gase liefern, welche letztere zu Beleuchtungs- oder Heizzwecken benutzt werden können, da sie sich von dem gewöhnlichen (aus Steinkohlen dargestellten) Leuchtgas nicht unterscheiden. Da die Holzkohle und der Holztheer werthvolle Produkte sind, so wird die trockne Destillation des Holzes hauptsächlich zum Zweck ihrer Gewinnung betrieben. Besonders brauchbar sind hierzu die an harzigen Stoffen reichen Holzarten, z. B. die Nadelhölzer, wie Kiefer, Tanne u. s. w., während Birke, Eiche und Esche weniger Theer, dafür aber mehr wässerige Flüssigkeit (Holzessig) geben, die zur Bereitung von Essigsäure $C^2H^4O^2$ und Holzgeist (Methylalkohol) CH^4O dient. Zur Gewinnung der Destillationsprodukte wird die trockne Destillation des Holzes in Oefen oder Kesseln vorgenommen. Die Kessel (Thermokessel) stellen liegende oder aufrechtstehende cylindrische Retorten von Kesselblech dar, welche gewöhnlich oben und unten mit Oeffnungen versehen sind, um die leichten und schweren Destillationsprodukte austreten zu lassen. In Oefen kann die trockne Destillation des Holzes auf zweierlei Art ausgeführt werden: entweder wird im Ofen selbst ein Theil des Holzes verbrannt und dadurch die Destillation der übrigen Holzmenge bewirkt, oder die dünnen Wandungen des mit Holz gefüllten Ofens werden von Rauchkanälen umgeben, welche von einer unten befindlichen Feuerung ausgehen. Die erste Methode gibt eine geringere Menge flüssiger Produkte, als die zweite. Bei der Destillation nach der zweiten Methode muss unten am Ofen eine Oeffnung angebracht sein, durch welche die Kohle nach Beendigung der trocknen Destillation entfernt werden kann. Zur trocknen Destillation von 100 Th. Holz werden 20 bis 40 Th. Holz als Heizmaterial verbraucht.

dungen bilden, (die theilweise in Pflanzen- und Thier-Körpern vorkommen).

Wird eine organische Verbindung bei möglichst beschränktem Luftzutritt oder besser bei vollkommenem Luftabschluss stark geglüht, so erleidet dieselbe mehr oder weniger leicht eine Zersetzung. Während bei Luftzutritt organische Substanzen bekanntlich verbrennen, findet bei ungenügender Zufuhr von Luft zum brennenden Körper oder bei einer Temperatur, welche zur Verbrennung zu niedrig ist, oder endlich bei Abkühlung der ersten flüchtigen Zersetzungsprodukte, ehe sie sich mit der Luft vermischen und verbrennen, (z. B. beim Eintritt in kältere Theile des Ofens oder beim Oeffnen der Ofenthüre, durch welche viel kalte Luft auf einmal einströmt), — unvollständige Verbrennung und Bildung von **Rauch**, unter Ausscheiden von Kohle oder Russ, statt [2]). Ihrem Wesen nach ist diese Erscheinung dieselbe, wie

---

Zwischen dem Verkohlen des Holzes in Haufen und Meilern (Anm. 4.) und in vollkommen abgeschlossenen Räumen existiren zahlreiche Uebergangsformen. Hierher gehören namentlich die Methoden, bei welchen neben der Kohle eine gewisse Menge Theer gewonnen wird. Zu diesem Zwecke wird das Holz über Gruben mit geneigtem Boden verkohlt, wobei der Theer in besondere Behälter abfliesst. Diese Methode ist besonders im nördlichen Russland gebräuchlich.

Der Norden Russlands ist überhaupt so reich an Holz, das ausserdem so niedrig im Preise steht dass hier alle Bedingungen vorhanden wären, um den Weltmarkt mit den Produkten der trocknen Destillation des Holzes versorgen zu können. Auch Steinkohlen (Anm. 6), Algen, Torf, thierische Substanzen (Anm. 6) u. s. w. werden der trocknen Destillation unterworfen.

2) Bei unvollständiger Verbrennung geht nicht nur ein Theil des Brennmaterials verloren und es entsteht nicht allein der in vielen Hinsichten lästige und

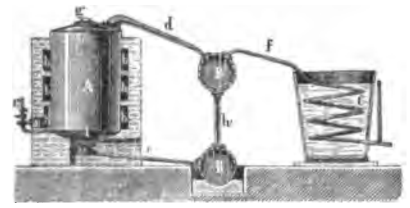


Fig. 91. Apparat zur trocknen Destillation von Holz· *A*-Kessel oder Retorte, in welche das Holz gebracht wird, und welche durch die Rauchkanäle *bb* erhitzt wird. In den Röhren *c* und *d* verdichtet sich der schwer flüchtige Theer, der in den Vorlagen *BB* sich ansammelt. Wasserdampf und Dämpfe der leicht flüchtigen Destillationsprodukte gelangen durch das Rohr *F* in die Kühlschlange *C* und werden hier verdichtet. Form und Anordnung der Apparate, sowie ihre Dimensionen können die verschiedensten sein. Etwa $^1/_{100}$ nat. Gr.

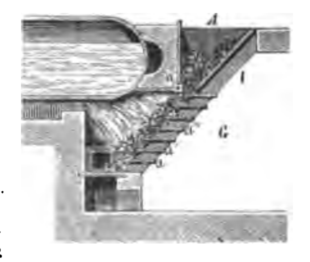


Fig. 92. Treppenrost an einem Dampfkessel. $^1/_{200}$.

gesundheitschädliche Rauch, sondern es wird auch die Temperatur der Flamme und folglich auch die Uebergabe von Wärme an die zu erhitzenden Gegenstände verringert. Unter diesen Bedingungen enthält der Rauch nicht nur Russ, d. h. unverbrannte Kohletheilchen, sondern auch Kohlenoxydgas CO (s. Kap. IX), welches unter Entwickelung grosser Wärmemengen würde verbrennen können. In der Technik, wo grosse Mengen von Brennmaterial zu industriellen Zwecken ge-

sie beim einfachen Glühen staltfindet; sie führt zur Bildung derselben Produkte, indem die beim Verbrennen eines Theiles der Substanz sich entwickelnde Wärme zum Erhitzen der übrigen Theile verbraucht wird. Die Zersetzung, welche beim Glühen von zusammengesetzten, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Körpern stattfindet, besteht darin, dass ein Theil des Wasserstoffs in freiem Zustande, ein anderer in Verbindung theils mit Sauerstoff, theils mit Kohlenstoff, manchmal auch mit Sauerstoff und mit Kohlenstoff, in Form von gas- oder dampfförmigen Körpern, den sogenannten Produkten der trocknen Destillation ausgeschieden wird. Werden die Dämpfe dieser Produkte durch ein stark erhitztes Rohr geleitet, so erleiden sie eine weitere Zersetzung in derselben Richtung und zerfallen

---

braucht werden, hat das Bestreben, der Verschwendung infolge unvollständiger Verbrennung zu steuern, zu einer Reihe von Erfindungen geführt, um das Brennmaterial vollständiger zu verbrennen und auszunützen. Als bestes und radikales Mittel ist die Anwendung brennbarer Gase (Generatorgase und Wassergas) anzusehen, durch die man leicht vollständige Verbrennung ohne Verlust an Wärmeeffekt und höchstmögliche Temperatur erreicht. Bei Anwendung fester Brennstoffe (wie Kohle, Holz, Torf) wird die unvollständige Verbrennung haupsächlich durch das Oeffnen der Ofenthüren beim Aufschütten frischen Heizmaterials bedingt, wobei kalte Luft einströmt. Diesen Uebelstand beseitigt in vielen Fällen derin Fig. 92 abgebildete Treppenrost.

In den gewöhnlichen Herden wird frisches Brennmaterial auf bereits brennendes geworfen; die Produkte der trocknen Destillation des frischen Brennmaterials müssen also auf Kosten des Sauerstoffs verbrennen, welcher beim Hindurchgehen durch das darunter liegende im vollen Brennen begriffene Material unvereinigt geblieben ist. Ferner wird die Temperatur der Flamme durch die stattfindende trockne Destillation und die Verdampfung des im frischen Brennmaterial enthaltenen Wassers erniedrigt, da ein Theil der Wärme hierbei latent wird. Daher wird beim Aufschütten von frischem Brennmaterial stärkere Rauchbildung (unvollständige Vèrbrennung) beobachtet. Um dies zu vermeiden, muss der Herd in der Weise konstruirt sein (oder das Aufschütten von Brennmaterial so geschehen), dass die Produkte der trocknen Destillation des frisch aufgeworfenen Brennstoffes über schon im Glühen befindliche Kohlen streichen, wobei natürlich dafür gesorgt sein muss, dass auch diese Kohlen den zur Verbrennung nöthigen Sauerstoff erhalten. Durch den so eben erwähnten Treppenrost wird dies auf einfache Weise erreicht. Das Brennmaterial wird in den Trichter A geschüttet und fällt von hier auf die treppenförmig geordneten Roststäbe. Die glühenden Kohlen befinden sich auf den unteren Stufen des Rostes, so dass die vom frischen Brennmaterial gebildete Flamme über diese Kohlen streicht und durch dieselben ins Glühen gebracht wird. Ueberhaupt sind die Mittel zur Verhütung unvollständiger Verbrennung solcher Heizmaterialien, wie Holz, Torf, Braunkohlen und gewöhnliche (rauchgebende) Steinkohlen, folgende: genügender Luftzutritt durch den Aschenfall und Rost, gleichmässige Vertheilung des Brennstoffes auf diesem letzteren (da sonst grössere Mengen Luft durch die Rostfugen eindringen und die Temperatur erniedrigen), eine dem Zuge des Rauchfanges entsprechende Luftzufuhr und möglichst vollkommene Vermischung der Flamme mit der Luft (ohne unnützen Ueberschuss an dieser letzteren). Koks, Holzkohle, Anthracit — brennen ohne Rauch, da sie keine Produkte der trocknen Destillation entwickeln, aber auch bei ihnen kann unvollständige Verbrennuug stattfinden, wenn die Verbrennungsgase Kohlenoxyd enthalten.



schliesslich in Wasserstoff und Kohle. Alle diese verschiedenen Zersetzungsprodukte enthalten weniger Kohlenstoff, als die ursprüngliche organische Substanz, denn nur ein Theil des Kohlenstoffs wird in Verbindung mit Wasserstoff und Sauerstoff ausgeschieden, der andere bleibt in unverbundenem Zustande in Form eines schwarzen, unschmelzbaren und nicht flüchtigen Körpers — als Kohle [3]) —

3) Die verschiedenen Arten von Kohlen, welche sich in der Natur finden und in der Praxis verwandt werden, sind Produkte der Umwandlung kohlenstoffhaltiger Verbindungen. Keine der organischen Substanzen enthält soviel Sauerstoff, dass die Menge desselben zur Verbrennung nicht allein des Wasserstoffs, sondern auch zur Ueberführung alles Kohlenstoffs der Substanz in Kohlensäure ausreichend wäre. So z. B. bestehen die meisten Pflanzengewebe aus Zellstoff $C^6H^{10}O^5$. Diese Formel zeigt, dass der Sauerstoff dieser Verbindung nur den Wasserstoff derselben zu Wasser oxydiren kann, denn um auch den Kohlenstoff in Kohlensäure umzuwandeln, müsste der Zellstoff anstatt 5 Atome 17 Atome Sauerstoff enthalten. Dagegen können unter Einwirkung von Luft die organischen Substanzen vollständig oxydirt werden, so dass der gesammte Wasserstoff in Wasser und der gesammte Kohlenstoff in Kohlensäure übergeht. Dieses findet z. B. statt, wenn thierische oder pflanzliche Stoffe verfaulen, verwesen oder bei ausreichender Luftzufuhr verbrennen. Ist aber die Zufuhr von Luft eine ungenügende, so kann nach dem oben Gesagten keine vollständige Umwandlung in H^2O und CO^2 stattfinden und es muss, wenn die Zersetzung unter solchen Bedingungen dennoch vor sich geht, Kohle, als nicht flüchtige Substanz, zurückbleiben. Da nun alle organischen Stoffe unbeständig sind, der Hitze nicht widerstehen und selbst bei gewöhnlicher Temperatur, besonders in Gegenwart von Wasser, mit der Zeit zersetzt werden, so wird es erklärlich, dass durch Umwandlung von Organismenresten in vielen Fällen Kohle, obgleich niemals in reinem Zustande, entsteht.

Die Veränderungen, welche organische Substanzen ohne Luftzutritt erleiden, sind übrigens nicht so einfach, wie im Vorhergehenden angenommen wurde, denn es findet nicht nur Bildung von Wasser und Kohlensäure statt, sondern der Kohlenstoff und Wasserstoff bilden hierbei eine Menge verschiedenartiger Verbindungen, die theils gasförmig, flüchtig oder in Wasser löslich sind und daher entweichen oder weggeführt werden, während andere nicht flüchtige, kohlenstoffreiche Produkte, die der Einwirkung von Hitze und anderen Agentien relativ gut widerstehen, mit der sich gleichzeitig ausscheidenden Kohle zurückbleiben, wie z. B. manche harzige Substanzen. Je nach der Dauer und der Energie der Zersetzungsprozesses, ist die Menge dieser Beimengungen in der Kohle eine sehr verschiedene. So z. B. wird bei der Einwirkung von Hitze auf Holz zunächst die Feuchtigkeit ausgeschieden, dann bräunt sich das Holz, enthält aber in diesem Stadium noch viel Sauerstoff und Wasserstoff; bei länger andauernder Erhitzung verringert sich die Menge dieser Elemente, während die relative Menge des Kohlenstoffs im Rückstande zunimmt, obgleich die absolute Menge desselben abnimmt, da ein Theil des Kohlenstoffs in Form flüchtiger Produkte entweicht. Je stärker die Hitze, desto weniger Kohle wird gewonnen, aber desto geringer ist auch der Gehalt derselben an Wasserstoff und Sauerstoff. Folgende Tabelle zeigt, nach den Daten von Violette, die Veränderungen, welche das Holz bei verschiedenen Temperaturen durch die trockne Destillation mittelst überhitzten Wasserdampfes erleidet.

Temperatur.	Rückstand von 100 Th. Erlenholz.	100 Th. der zurückbleibenden Kohle enthalten. C	H	O und N	Asche.
150°	100	47,5	6,1	46,3	0,1
350°	29,7	76,6	4,1	18,4	0,6
1032°	18,7	81,9	2,3	14,1	1,6
1500°	17,3	9,5	0,7	3,8	1,7

zurück. Mit der Kohle bleiben auch die erdigen und überhaupt alle nicht flüchtigen Stoffe (die Asche), wenn solche in der organischen Substanz enthalten waren, zurück. Uebrigens sind der hierbei sich bildenden Kohle stets nicht flüchtige theerartige Stoffe beigemengt, zu deren Zersetzung hohe Hitzegrade erforderlich sind. Beim Durchleiten des Gases oder Dampfes einer flüchtigen oder gasförmigen, Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden Verdindung durch ein stark erhitztes Rohr kann sich ebenfalls Kohle bilden. Organische Substanzen bilden, wenn ihre Verbrennung bei ungenügender Luftzufuhr stattfindet, Russ, d. h. Kohle welche aus dampfförmigen Kohlenwasserstoffen entsteht, deren Wasserstoff zu Wasser verbrennt. So z. B. geben Terpentinöl, Naphtalin uud andere durch Hitze schwer zersetzbare Kohlenwasserstoffe beim Verbrennen sehr leicht Kohle in Form von Russ. Chlor und andere Stoffe, die, ebenso wie Sauerstoff, Wasserstoff zu entziehen vermögen, feiner auch wasserentziehende Substanzen besitzen die Fähigkeit aus den meisten organischen Verbindungen Kohlenstoff auszuscheiden (sie zu verkohlen).

Bei ungenügendem Luftzutritt verbrennende organische Stoffe scheiden ebenfalls Kohle aus. Einen Theil derselben erhält man dann als Rückstand, wie z. B. die Holzkohle, welche nach dem Verbrennen von Holz in Oefen zurückbleibt. Die Holzkohle wird auch im Grossen auf dieselbe Weise d. h. durch unvollständige Verbrennung von Holz gewonnen [4]). Derselbe Verkohlungsprozess pflanzlicher Stoffe

4) Die Ursachen, welche es vortheilhaft erscheinen lassen, das Holz in Kohle umzuwandeln, sind in der 1-sten Anmerkung angegeben worden. Die **Holzkohle** wird entweder in Haufen und Meilern durch unvollständige Verbrennung von Holz, oder durch trockne Destillation, d. h. Erhitzen von Holz in geschlossenen Behältern (Retorten, Anm. 1) bei vollständigem Luftabschluss. gewonnen. Verwendung findet die Holzkohle hauptsächlich zu metallurgischen Prozessen, namentlich bei der Gewinnung von Roheisen aus Erz und der weiteren Verarbeitung des Eisens. Die Haufen- oder Meilerverkohlung bietet den Vortheil, dass sie an jeder beliebigen Stelle im Walde vorgenommen werden kann, ihr Nachtheil besteht darin, dass alle Produkte der trocknen Destillation des Holzes verloren gehen. In solchen Haufen oder Meilern, deren Durchmesser von 2 bis 16 und mehr Meter beträgt, werden Holzscheite in senkrechter, liegender oder geneigter Lage aufgeschichtet, wobei unten mehrere horizontale Kanäle zum Eintritt von Luft und in der Mitte ein senkrechter Kanal zum Austritt von Rauch angebracht werden. Der so gerichtete Meiler wird, besonders in den oberen Theilen, mit einer dicken Lage von Rasen bedeckt, um den freien Zutritt von Luft zu verhindern und die Hitze im Innern zu konzentriren. Beim Brennen senkt sich der Meiler allmählich und es muss daher die Rasendecke nöthigenfalls ausgebessert werden. In dem Maasse wie die Verbrennung sich auf die ganze Holzmasse ausbreitet, steigert sich die Temperatur und es beginnt die trockne Destillation des Holzes. In diesem Stadium werden die Oeffnungen, welche der Luft Zutritt gewähren, geschlossen, um unnützes Verbrennen möglichst zu vermeiden. Seinem Wesen nach besteht der Prozess darin, dass ein Theil des Brennstoffes verbrennt und durch die dabei entwickelte Wärme die übrige Menge der trocknen Destillation unterworfen wird. Die Verkohlung dauert etwa zwei



findet in der Natur statt, wenn Sumpfpflanzen unter Wasser die Veränderungen erleiden, die zur Bildung von Torf führen [5]).

Wochen, worauf die Kohlen durch Aufschütten von Erde gelöscht werden. Das Ende der Verkohlung erkennt man daran, dass aus dem Meiler nicht mehr Produkte der trocknen Destillation, welche mit leuchtender Flamme brennen, entweichen, sondern eine blassblaue Flamme von Kohlenoxyd erscheint. Trocknes Holz gibt bei der Meilerverkohlung etwa $^1/_4$ seines Gewichtes an Kohle.

5) Wenn abgestorbene Pflanzentheile an der Luft in Gegenwart von Feuchtigkeit sich zersetzen, so hinterbleibt eine kohlenstoffreichere Substanz, der **Humus** (Schwarz-Erde). In trocknem Zustande enthält derselbe etwa 70 pCt. Kohlenstoff. Der Humus entsteht aus Wurzeln, Blättern und Stengeln, welche alljährlich absterben. Die Pflanzenstoffe (Holz, Cellulose) gehen hierbei zunächst in braune (Ulminstoffe), dann in schwarze Produkte (Huminstoffe) über; beide sind in Wasser unlöslich; weiter bildet sich eine lösliche, braune (Apokrensäure), und schliesslich eine lösliche farblose Säure (Krensäure). Alkalien lösen einen Theil der Ulmin- und Huminstoffe und bilden braune Lösungen (von Ulmin- und Huminsäure); hierdurch wird zuweilen die braune Färbung des Wassers von Bächen und Flüssen bedingt. Der Gehalt an Humus in einer Ackerkrume steht gewöhnlich in innigem Zusammenhang mit ihrer Fruchtbarkeit: 1) da bei der Zersetzung von Pflanzenstoffen Kohlensäure, Ammoniak und Salze, deren die Pflanzen zu ihrer Ernährung bedürfen, entstehen, 2) da der Humus Regenwasser anzieht und zurückhält (bis zu 2 Gewthl.), dadurch also dem Boden die nöthige Feuchtigkeit erhält, 3) da der Humus den Boden auflockert und 4) da er die Fähigkeit zur Absorption der strahlenden Wärme vergrössert. Daher zeichnet sich ein an Humus reicher Boden meist durch Fruchtbarkeit aus. Die Mistdüngung bezweckt unter anderem die Vergrösserung der Humusmenge in der Ackererde; dasselbe kann auch durch alle andere leicht veränderliche thierische und pflanzliche Reste erreicht werden. Russland besitzt in seinen grossen Flächen von Schwarzerde (Tschernozjem) eine Quelle unermesslichen Reichthums. Die Entstehung und Verbreitung dieser Erden ist ausführlich von Dokutschajew untersucht worden.

Wenn Substanzen, welche Humus bilden, sich unter Wasser zersetzen, so entsteht weniger Kohlensäuregas, dagegen tritt in grösseren Mengen Sumpfgas CH^4 auf, während der feste Rückstand den sauren Humus der sumpfigen Gegenden und in grossen Massen den **Torf** bildet. Dieser Prozess der Torfbildung geht stellenweise in grossem Maasstabe vor sich und führt zur Bildung ausgedehnter Torflager, die in besonders grosser Anzahl in den Niederungen Hollands, Norddeutschlands, Bayerns uud Irlands vorkommen; auch Russland besitzt, besonders in den nordwestlichen Theilen, reiche Torflager. Dichtere, ältere Torfarten nähern sich in ihren Eigenschaften den Braunkohlen, jüngerer Torf, der noch keinem bedeutenderen Druck ausgesetzt war, bildet dagegen eine sehr poröse Masse, in welcher die Struktur der ursprünglichen Pflanzenorgane noch deutlich wahrnehmbar ist. Getrockneter und zuweilen auch gepresster Torf wird als Heizmaterial benutzt. Seine Zusammensetzung ist an verschiedenen Orten sehr verschieden. In lufttrocknem Zustande enthält Torf nicht weniger als 15 pCt. Wasser und gegen 8 pCt. Asche; die übrige Masse besteht aus 45 pCt. Kohlenstoff, 4 pCt. Wasserstoff, 1 pCt. Stickstoff und 28 pCt. Sauerstoff. Der Wärmeeffekt ist fast derselbe wie beim Holz.

Die erdigen **Braunkohlen** sind wahrscheinlich aus Torf entstanden. Andere Braunkohlen bestehen aus einer Masse, die deutliche Holzstruktur aufweist; dieselben werden Lignit genannt. Die Zusammensetzung der Braunkohlen kommt derjenigen des Torfes nahe: im trocknen Zustande enthalten sie im Mittel 60 pCt. Kohlenstoff, 5 pCt. Wasserstoff, 26 pCt. Sauerstoff und Stickstoff und 9 pCt. Asche. In Russland finden sich Braunkohlen an vielen Orten, so namentlich in den Gouvernements Moskau, Tula, Twjer u. a. benachbarten. Sie werden überall, insbesondere da, wo sie

Auf die nämliche Weise sind zweifellos auch die grossen Massen von Steinkohle [6]) entstanden, welche zuerst in England

in mächtigen Lagern vorkommen, als Heizmaterial benutzt; sie brennen mit Flamme, wie Holz und Torf, und nähern sich diesen letzteren auch in ihrem Wärmeeffekt, der 2—3 mal geringer ist, als bei den Steinkohlen.

6) Gras und Holz, Seetange und ähnl. Pflanzenstoffe mussten auch in früheren geologischen Perioden unter gewissen Bedingungen dieselben Veränderungen erleiden, wie gegenwärtig, d. h. sie mussten unter Wasser zu Torf und Ligniten umgewandelt werden. Waren dieselben längere Zeit hindurch der Einwirkung von Wasser ausgesetzt, wurden sie durch neuentstehende Erdschichten bedeckt, die einen Druck auf sie ausübten, so erlitten sie weitere Umwandlungen durch Ausscheidung von flüchtigen Bestandtheilen (Torf und Braunkohle scheiden auch beim Liegen an der Luft Gase — Stickstoff, Kohlensäure, Sumpfgas — aus) und bildeten die **Steinkohlen**. Diese stellen eine dichte, homogene, fett- oder glas-glänzende, seltener matte, sehr dunkel braune oder schwarze Masse dar, welche keine Pflanzenstruktur erkennen lässt und sich dadurch von den Braunkohlen unterscheidet. Das spezifische Gewicht der Steinkohlen ist (abgesehen von Beimengungen, wie Kies u. a.) verschieden, und schwankt von 1,25 (trockne mit langer Flamme brennende Kohlen) bis zu 1,6 (Anthracite — ohne Flamme) und selbst bis zu 1,9, wie bei dem sehr dichten im Olonetz'schen Gouvernement gefundenen Schungit, der nach Inostranzew in jeder Hinsicht das äusserste Glied in der Reihe der verschiedenen Modifikationen der Steinkohlen darstellt.

Um den Prozess der Entstehung von Kohle aus Pflanzenresten zu erklären, erhitzte Cagniard de la Tour trockne Holzstücke in zugeschmolzenen dickwandigen Röhren auf die Siedetemperatur des Quecksilbers. Das Holz verwandelte sich hierbei in eine schwarze halbflüssige Masse, aus der sich eine den Steinkohlen sehr ähnliche Substanz abschied. Einige Holzarten gaben Kohle, welche beim Verbrennen einen zusammenbackenden Koks bildete, andere — eine nicht zusammenbackende Kohle, ganz wie dies an den verschiedenen Steinkohlenarten beobachtet wird. Violette wiederholte diese Versuche mit bei 150° getrocknetem Holz und zeigte, dass bei der Zersetzung desselben unter den angegebenen Bedingungen — Gase eine wässerige Flüssigkeit und ein fester Rückstand sich bilden; letzterer hatte bei 200° die Eigenschaften von unvollständig verkohltem Holz, bei 300° und höher entstand eine homogene, steinkohlenähnliche Masse, die bei 340° vollkommen dicht, ohne Blasen war, bei 400° aber Aehnlichkeit mit Anthracit besass. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die Bildung der Steinkohle in der Natur nur in den seltensten Fällen unter dem ausschliesslichen Einfluss von Hitze vor sich gegangen, am wahrscheinlichsten hat sie sich unter der Einwirkung von Wasser vollzogen, das Resultat musste aber in beiden Fällen im Allgemeinen dasselbe sein, wie die Bildung des Torfes in den Torfmooren lehrt.

Die durchschnittliche, aus zahlreichen Analysen sich ergebende Zusammensetzung der Steinkohlen ist abgesehen von der Asche folgende: 84 Th. Kohlenstoff, 5 Th. Wasserstoff, 1 Th. Stickstoff, 8 Th. Sauerstoff und 2 Th. Schwefel. Der Gehalt an Asche beträgt im Durchschnitt $5^1/_2$ pCt., es gibt aber Kohlen, die weit mehr Asche enthalten, wodurch selbstverständlich ihre Brauchbarkeit als Brennmaterial wesentlich beeinträchtigt wird. Was den Wassergehalt betrifft, so sind die Steinkohlen in dieser Hinsicht den Braunkohlen und dem Torf immer vorzuziehen, da sie gewöhnlich nicht über 10 pCt. Wasser enthalten.

Eine besondere Art von Steinkohlen, die zuweilen gar nicht zu denselben gerechnet werden, sind die **Anthracite**, d. h. Kohlen, welche keine oder nur sehr wenig flüchtige Produkte geben, da sie im Vergleich zu Sauerstoff wenig Wasserstoff enthalten. Aus der mittleren Zusammensetzung der Steinkohlen ersieht man, dass sie dem Gewichte nach auf 5 Th. Wasserstoff etwa 8 Th. Sauerstoff enthalten, und da diese Sauerstoffmenge nur 1 Th. Wasserstoff zu Wasser oxydirt, so bleiben

und bald darauf auch in anderen Ländern als hauptsächlichstes Brennmaterial in den verschiedensten technischen Prozessen u. s. w. die weiteste Anwendung gefunden haben. [7]) Russland besitzt

---

4 Th. Wasserstoff, die sich in Verbindung mit Kohlenstoff ausscheiden können. In Form von Benzol und ähnlichen Kohlenwasserstoffen können sich mit diesen 4 Th. Wasserstoff 48 Th. Kohlenstoff ausscheiden, da Benzol auf 1 Th. Wasserstoff 12 Th. Kohlenstoff enthält. Anders verhält es sich bei den Anthraciten. Diese enthalten, abgesehen von der Asche, 94 Th. Kohlenstoff, 3 Th. Wasserstoff und 3 Th Sauerstoff und Stickstoff (nach A. Woskressensky's Analysen enthält der Anthracit von Gruschewka im Dongebiet: $C = 93,8$, $H = 1,7$, Asche $= 1,5$). Im Antracite ist also die Menge des Wasserstoffs. welcher sich mit Kohlenstoff zu Kohlenwasserstoffen verbinden kann, gering und daher verbrennt derselbe ohne Flamme. Die Anthracite sind die ältesten Steinkohlen; zu den zuletzt entstandenen, am wenigsten veränderten Kohlen gehören die, manchen Braunkohlen nahestehenden, trockenen Steinkohlen (1-te Gruppe nach Gruner): sie brennen wie Holz mit langer Flamme, geben Koks, der die Form der Steinkohle beibehält, und scheiden dabei in der Flamme fast die Hälfte ihrer Bestandtheile aus (sie enthalten viel H und O). Die übrigen Steinkohlenarten (nach Gruner 2-te Gruppe — Gaskohlen, 3-te — Schmiedekohlen. 4-te — Verkokungskohlen und 5-te — magere, anthracitische Kohlen) stellen in jeder Hinsicht Uebergänge von den trocknen Kohlen zu den Anthraciten dar. Diese Kohlen brennen mit stark russender Flamme und geben beim Glühen **Koks**, der sich zur Steinkohle ebenso verhält, wie die Holzkohle zum Holz. Menge und Eigenschaften des Koks sind bei den verschiedenen Arten von Steinkohlen sehr verschieden und in der Praxis werden die Steinkohlen meist nach der Natur ihres Koks klassifizirt. In dieser Hinsicht sind besonders wichtig die *fetten* Kohlen, welche bei der trocknen Destillation zusammenbacken, so dass selbst aus Kohlenklein eine einzige blasige Masse von Koks entsteht, während grössere Kohlestücke scheinbar schmelzen, zu grösseren Kokstücken zusammengebacken erscheinen. Die besten Kokskohlen geben beim Verkoken im Ofen bis zu 65 pCt. dichten, zusammengebackenen Koks. Solche Steinkohlen sind besonders werthvoll zu metallurgischen Zwecken (1 Anm. 8). Ausser Koks entstehen aus Steinkohlen bei der trockenen Destillation — Gas (s. später, Leuchtgas), Steinkohlentheer (aus welchem Benzol, Phenol, Naphtalin, Theer zu künstlichem Asphalt u. s. w. gewonnen werden), und eine wässerige, alkalische, kohlensaures Ammonium enthaltende Flüssigkeit (s. Kap. VI). Holz und Braunkohle geben eine essigsaure Flüssigkeit.

7) Die jährliche Steinkohlenproduktion in Grossbritanien betrug 1850 schon 48 Millionen Tons, in den letzten Jahren (1884—1888) etwa 100 Mill. Tons; die aller andern Länder zusammen noch weitere 230 Mill. Tons (davon Russland $3^1/_2$ Mill.). Somit werden jährlich auf der ganzen Erde fast 400 Mill. Tons Steinkohle verbrannt. Nach Grossbritannien haben die Vereinigten Staaten die grösste Steinkohlenproduktion (75 Mill. Tons). dann folgt Deutschland (60 M. T.); Frankreich produzirt wenig Steinkohle (20 M. T.) und deckt den Verbrauch durch Einfuhr aus England (5 M. T.). Ausser häuslichen Zwecken dient die Steinkohle hauptsächlich zur Dampfkesselheizung. Da auf eine Pferdekraft (= 75 Kilogrammmeter in der Sekunde) eine Dampfmaschine durchschnittlich 25 Kilo Steinkohle täglich oder jährlich (unter Berücksichtigung des Stillstandes) nicht unter 5 Tons verbraucht und da die auf der ganzen Erde im Betriebe befindlichen Dampfmaschinen zusammen nicht weniger als 40 Millionen Pferdekräften entsprechen, so macht der Kohlenverbrauch der Dampfmotoren mindestens die Hälfte des Gesammtverbrauchs an Steinkohlen aus. Dadurch erklärt es sich auch, dass der Steinkohlenverbrauch ein Maas der industriellen Entwickelung eines Landes abgibt. Etwa 15 pCt. aller Steinkohlen werden bei der Gewinnung und Verarbeitung von Roheisen, Schmiedeeisen und Stahl verbraucht.

viele sehr reiche Steinkohlenlager, von denen das Donetz'sche die grösste Bedeutung hat [8]).

Bei unvollständiger Verbrennung von flüchtigen Verbindungen, welche Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, verbrennt zunächst der Wasserstoff und ein Theil des Kohlenstoffs, während ein anderer Theil dieses letzteren Russ bildet. Werden z. B. Terpentinöl, Naphtalin oder andere Kohlenwasserstoffe an der Luft entzündet, so bildet sich Russ in grossen Mengen, da diese Körper viel Kohlenstoff enthalten. Aus demselben Grunde brennen Harze, Theer und ähnliche Substanzen mit russender Flamme. Der Russ ist also fein vertheilte Kohle, welche sich bei unvollständiger Verbrennung der Dämpfe und Gase kohlenstoffreicher Verbindungen bildet. In der Praxis findet der Russ vielfach Verwendung zu schwarzer Farbe, so namentlich zur Bereitung der bekannten Druckerschwärze.



Fig. 93. Gewinnung von Russ. Auf dem Herd *F* werden Theer oder ähnliche mit russender Flamme brennende Substanzen verbrannt. Der Rauch tritt in eine geräumige Kammer, in der der Russ, grösstentheils in der Glocke *C* sich absetzt. Die Glocke lässt sich mit Hilfe des auf Rollen sich bewegenden Seiles *B*, heben und senken, wodurch das Sammeln des Russes erleichtert wird. 1/200.

---

8) Die wichtigsten Steinkohlenlager Russlands, in denen gegenwärtig Kohle gefördert wird, sind folgende: das Donetz'sche Becken (1.900.000 Tons jährlich), das Polnische Becken (Dombrowo u. a. 1.750 000 T. jährl.), die Tula'schen und Rjasan'schen Lager des Moskauer Beckens (bis zu 400.000 T.), das Ural'sche Becken (164.000 T.), das Kaukasische (Tkwibul bei Kutais), das Becken der Kirgisensteppe, das Kusnetzki'sche (im Gouv. Tomsk) und das Becken der Insel Sachalin u. a. Das Polnische und das Moskauer Becken liefern keine koksbildende Kohlen. **Das Donetz'sche Steinkohlengebiet**, welches alle Sorten von Kohle liefert (von trocknen Kohlen bei Lissitschansk am Donetz bis zu Anthraciten im Südosten), darunter in grosser Menge vortreffliche metallurgische (verkokbare, vergl. Anm. 6), besonders im westlichen Theile des Beckens, und welches — bei seiner grossen Ausdehnung (nahezu 25.000 Quadratkilometer), bei der geringen Tiefe, in der die Kohlenflötze sich finden (heute geht der Abbau nicht tiefer, als 40 bis 100 Meter, während in England und Belgien Tiefen bis zu 1000 Meter erreicht werden), bei der ausserordentlichen Fruchtbarkeit seines Bodens und bei der günstigen Lage in der Nähe des Meeres (etwas über 100 Kilometer vom Asow'schen Meer) und der Flüsse Donetz, Don und Dnjepr,—noch überaus reiche Lagerstätten von vortrefflichem Eisenerz (Korssak-Mogila, Kriwoj Rog, Sulin u. s. w.), Kupfererz, Quecksilbererz (bei Nikitowka im Bachmut'schen Kreise des

Je nach der Temperatur, bei welcher die Verkohlung stattfindet, enthält die entstehende Kohle grössere oder geringere Mengen unvollständig zersetzter organischer Substanzen. Bei möglichst niedriger Temperatur gewonnene Kohle enthält noch bedeutende Mengen Wasserstoff (bis 4 pCt.) und Sauerstoff (bis 20 pCt.) und zeigt noch das Gefüge der Substanz, aus der sie entstanden ist; an der gewöhnlichen Holzkohle z. B. sind die Jahresringe des Holzes deutlich erkennbar. Wird solche Kohle stärkeren Hitzegraden ausgesetzt, so gelingt es neue Mengen Wasserstoff und Sauerstoff (in Form von Gasen und flüchtigen Verbindungen) zu entfernen und bei stärkster Glühhitze eine noch reinere Kohle zu erhalten [9]). Um vollkommen reine Kohle aus Russ zu erhalten, muss man denselben zunächst mit Weingeist und Aether auswaschen, um lösliche Theerstoffe auszuziehen, und dann zur vollständigen Entfernung von Substanzen, welche Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, stark erhitzen.

Nach dieser Reinigung verändert übrigens die Kohle ihr Aussehen nicht. Bekanntlich bildet sie eine schwarze, amorphe Substanz, ohne irgend welche krystallinische Struktur (wahrscheinlich ist sie ein Kolloid). Ihre Porösität [10]), ihr geringes Wärmelei-

Jekaterinoslaw'schen Gouv.), und vieler anderen Erze, sodann Steinsalzlager, vielleicht die reichsten der Welt (bei den Stationen Stupka und Brjänzowka in demselben Gouv.), für die verschiedensten Zwecke taugliche Thone (Porzellanthon, feuerfesten Thon), Gyps, Schiefer, Sandsteine besitzt — wird zweifellos mit der Entwickelung der industriellen Thätigkeit in Russland zu einem grossartigen Industriecentrum werden, welches nicht nur Russland, sondern auch den Weltmarkt mit seinen verschiedenen Erzeugnissen versorgen wird. Nirgends sonst sind an einer Stelle so viele der dazu erforderlichen Bedingungen gleichzeitig vorhanden. Die Entwickelung des Unternehmungsgeistes und des praktischen Wissens, im Verein mit der fortschreitenden Vernichtung der Wälder und der daraus folgenden Nothwendigkeit zum Gebrauch der Steinkohle überzugehen, werden dieses Resultat herbeiführen. Die Wälder Nordrusslands und die Petroleumquellen des Kaukasus können der industriellen Entwickelung Russlands, welche die Donetz'sche Steinkohle zu schaffen berufen ist, nur förderlich sein, sie aufzuhalten oder ihr eine andere Richtung zu geben sind sie jedenfalls nicht im Stande. England führt auf einer ganzen Flotte von Fahrzeugen jährlich etwa 25 Mill. Tons seiner Steinkohle in das Ausland aus, am Donetz aber ist der Preis der Steinkohle niedriger, als in England (1 Pud = 16 Kilogr. nicht über 5 Kop.) — und die Anthracite, Halbanthracite (die ähnlich der Cardiffkohle rauchlos brennen) und verkokbaren metallurgischen Kohlen des Donetz-Gebietes können in Qualität und Quantität den stets wachsenden Anforderungen der Weltindustrie vollkommen genügen. 1850 wurden auf der ganzen Erde nur 80 Mill. Tons Steinkohle gefördert und verbrannt, gegenwärtig ist diese Menge auf 400 Mill. gestiegen. Englands und Belgiens Kohlenlager nähern sich der Erschöpfung, während am Donetz in einer nur bis zu 200 Metern gehenden Tiefe mindestens 20.000 Mill. Tons Steinkohle aufgespeichert liegen.

9) Da es schwierig ist die Beimengung von Asche, d. h. von erdigen Substanzen der ursprünglichen Pflanzenorgane, aus der Kohle zu entfernen, so muss zur Darstellung von reiner Kohle ein organischer Stoff gewählt werden, der keine Mineralbestandtheile enthält, wie z. B. krystallisirter reiner Zucker, gereinigte krystallinische Weinsäure u. a.

10) Die Poren der Kohle sind nichts anderes, als die Kanäle, durch welche die

tungsvermögen [11]), ihre starke Lichtabsorption (schwarze Farbe und Undurchsichtigkeit) und viele andere Eigenschaften sind ebenfalls allgemein bekannt. Das spezifische Gewicht der Kohle schwankt zwischen 1,4 und 1,9; wenn dieselbe dennoch im Wasser schwimmt,

---

beim Verkohlen gleichzeitig mit der Kohle entstehenden flüchtigen Produkte entweichen. Die Porosität verschiedener Kohlen, die sehr ungleich ist, hat in technischer Hinsicht grosse Bedeutung Sehr poröse Kohle besitzt nur ein unbedeutendes Volumgewicht (1 Kubikmeter Holzkohle wiegt etwa 200 Kilo). Viele Eigenschaften der Kohle, welche ausschliesslich von ihrer Porosität abhängen, kommen auch anderen porösen Korpern zu, diese Eigenschaften wechseln mit der Dichte, welche durch die Darstellungsweise der Kohle bedingt wird. Hierher gehört z. B. die Fähigkeit der Kohle Gase, Flüssigkeiten und gelöste Stoffe aus Lösungen zu absorbiren. Die dichteste Kohle erhält man durch Einwirkung von starker Hitze z. B. auf Zucker. Sehr dicht ist auch die graue Kohle, welche in den zur Gasbereitung aus Steinkohlen dienenden Retorten sich absetzt; diese Kohle entsteht aus den Dämpfen und Gasen, welche die Steinkohlen beim Glühen abgeben, und scheidet sich an den inneren, der stärksten Hitze ausgesetzten Retortenwandungen ab. Ihrer Dichtigkeit wegen ist diese Kohle ein guter Leiter des galvanischen Stromes und bildet hierin einen Uebergang zum Graphit; sie wird hauptsächlich zu galvanischen Elementen angewandt. Der Koks, d. h. die Kohle, welche bei unvollständiger Verbrennung von Steinkohlen und harzigen Stoffen zurückbleibt ist von geringer Porosität, färbt nicht ab, ist glänzend, dicht und beinahe unfähig, feste Körper, Flüssigkeiten und Gase zu absorbiren. Leichte Kohlen, wie die aus Holz entstehenden, besitzen dagegen diese Fähigkeit in hohem Grade; besonders ist dieselbe aber in der höchst feinen und lockeren Kohle entwickelt, welche beim Glühen thierischer Abfälle, wie Haut, Knochen u. s. w. entsteht. Die **Absorptionsfähigkeit der Kohle** für Gase ist der des Platinschwamms ähnlich. Es kommt hier offenbar die Adhäsion von Gasen an feste Körper zum Vorschein, analog dem Benetzen dieser Körper durch Flüssigkeiten. Kohle kann eine ihrem eigenen Gewichte fast gleiche Chlormenge absorbiren. Ein Volum Kohle absorbirt folgende Gasmengen in Volumen:

	Saussure: Buchenkohle	Favre: Kokosnusskohle	Wärmeaentwickelung auf 1 g Gas
NH^3	90	172 Vol.	494 cal.
CO^2	35	97 »	158 »
N^2O	40	99 »	169 »
HCl	85	165 »	274 »

Die von der Kohle absorbirte Gasmenge nimmt mit dem Druck zu, und zwar nahezu proportional demselben. Die Wärmemenge, welche bei der Absorption eines Gases durch Kohle entwickelt wird, nähert sich der beim Lösen oder bei der Verflüssigung desselben Gases freiwerdenden Wärmemenge.

Die Kohle absorbirt nicht nur Gase, sondern auch die verschiedensten anderen Körper. So z. B. wird fuseliger Weingeist beim Vermischen mit Kohle oder beim Filtriren durch dieselbe, zum grössten Theil von dem Fuselöl befreit. In der Technik und der Laboratoriumspraxis wird das Filtriren durch Kohle zur Reinigung verschiedener Substanzen sehr häufig benutzt. So z. B werden Oele, Weingeist, verschiedene Extrakte und Lösungen von Pflanzenstoffen, überhaupt Flüssigkeiten, welche färbende Substanzen gelöst enthalten, endlich auch Wasser, zur Entfernung riechender und färbender Stoffe, durch Kohle filtrirt. Diese Filtration nennt man Coliren. Um die entfärbende Wirkung der Kohle zu demonstriren, kann man verschiedene, z. B. mit Anilinfarben, Lakmus u. a. gefärbte Lösungen, gebrauchen. Kohle, die irgend einen

so wird dies durch die in ihren Poren eingeschlossene Luft bedingt; gepulvert und mit Weingeist angefeuchtet, sinkt sie im Wasser sofort unter. Die Kohle schmilzt nicht, selbst bei den hohen Temperaturen, welche durch Verbrennung von Knallgas erreicht werden, und bei der Temperatur, welche ein starker galvanischer Strom hervorbringt, wird sie nur weich, schmilzt aber nicht vollständig. Indessen werden hierbei das Aussehen und die Eigenschaften der Kohle gänzlich verändert, da sie mehr oder weniger in Graphit übergeht.

Die Beständigkeit der Kohle physikalischen Agentien gegenüber steht zweifellos im Zusammenhange mit ihrer chemischen Beständigkeit. Die Kohle ist in der That ein Körper, der augenscheinlich sehr wenig Energie besitzt: sie löst sich in keinem der bekannten Lösungsmittel und verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit keinem anderen Körper; sie ist ein inaktiver Körper, wie der Stickstoff [12]). Bei Erhöhung der Temperatur erleiden aber diese Eigenschaften der Kohle eine Veränderung. So z. B. besitzt Kohle die Fähigkeit bei hohen Temperaturen sich mit Sauerstoff direkt zu verbinden, was aus ihrer Brennbarkeit an der Luft hervorgeht. Aber nicht nur Sauerstoff verbindet sich beim Glühen mit der Kohle, dieselbe Fähigkeit besitzen auch Schwefel, Wasserstoff, ferner Eisen und einige andere Metalle; doch geht in allen diesen Fällen die

---

Stoff schon bis zur Sättigung absorbirt hat, kann dennoch die Fähigkeit behalten noch andere Stoffe aufzunehmen. Je poröser eine Kohle ist, eine desto grössere Fläche bietet sie der Absorption dar. Zur Absorption am geeignetsten ist daher die Thierkohle, welche man besonders leicht beim Glühen von Knochen in sehr fein zertheiltem Zustande erhält.

In grossen Mengen wird die Knochenkohle von den Rübenzuckerfabriken zur Filtration von Zuckersaft angewandt, wobei sie nicht nur der zuckerhaltigen Lösung färbende und riechende Bestandtheile entzieht, sondern auch den Kalk zurückhält, durch dessen Zusatz der Zuckersaft sich beim Versieden besser hält. Die Absorption des Kalkes von der Knochenkohle wird wahrscheinlich der Hauptsache nach durch die Mineralbestandtheile dieser Kohle bedingt.

11) Die Kohle ist ein sehr schlechter Wärmeleiter und kann daher als Zwischenlage in Doppelwänden von Gebäuden den Wärmeverlust durch dieselben verhindern. Auch beim Glühen verschiedener Substanzen in Tiegeln werden diese in andere grössere Tiegel gestellt und der Zwischenraum mit Kohle ausgefüllt, die nicht schmilzt und hierbei als feuerfestes Material dient, das eine stärkere Hitze aushalten kann, als die meisten anderen Substanzen.

12) Die Unveränderlichkeit der Kohle durch atmosphärische Einflüsse, welchen selbst Gesteine und die meisten Metalle nicht widerstehen, wird häufig in der Praxis benutzt. So z. B. werden Gruben, welche zur Bezeichnung von Grenzen dienen sollen, mit Kohle ausgefüllt. Holz wird oberflächlich verkohlt, um es im Boden oder an feuchten Orten haltbarer zu machen.

Mit Kohle oder Koks werden in chemischen Fabriken Räume (in manchen Fällen ganze Thürme) angefüllt, wo Säuren (z. B. H^2SO^4, HCl) in Berührung mit Gasen oder Flüssigkeiten gebracht werden müssen. Koks wird desswegen angewandt, weil bei gewöhnlicher Temperatur selbst die energischsten Säuren auf ihn nicht einwirken.

Vereinigung nur bei sehr hohen Temperaturen vor sich, bei denen die Kohlemolekeln eine grössere Beweglichkeit erlangen; bei gewöhnlicher Temperatur dagegen wirkt keiner dieser Körper auf Kohle ein. Beim Verbrennen in Sauerstoff gibt die Kohle Kohlensäuregas CO^2, in Schwefeldämpfen Schwefelkohlenstoff CS^2, mit Eisen verbindet sie sich in der Glühhitze zu Gusseisen. In der starken Hitze, welche beim Durchleiten eines galvanischen Stromes durch Kohlenelektroden erzeugt wird, verbindet sich die Kohle der Elektroden mit Wasserstoff zu Acetylen C^2H^2. Mit Stickstoff verbindet sich die Kohle nicht direkt, in Gegenwart von Metallen oder alkalischen Metalloxyden dagegen absorbirt sie Stickstoff unter Bildung von Cyanmetall, z. B. von Cyankalium KCN. Diese wenigen direkt entstehenden Verbindungen der Kohle dienen als Ausgangsmaterial zur Bildung der so ausserordentlich grossen Anzahl organischer Verbindungen, welche in pflanzlichen und thierischen Organismen enthalten sind oder künstlich dargestellt werden können.

Einige sauerstoffhaltige Verbindungen geben einen Theil ihres Sauerstoffs an Kohle schon bei relativ niedrigen Temperaturen ab. Wird z. B. Salpetersäure mit Kohle gekocht, so entstehen CO^2 und NO^2; Schwefelsäure wird beim Erhitzen mit Kohle zu Schwefligsäuregas reduzirt. Beim Glühen entzieht die Kohle sehr vielen Oxyden ihren Sauerstoff; selbst solche Oxyde, wie die des Natriums und Kaliums, welche durch Wasserstoff nicht reduzirt werden, geben beim Glühen ihren Sauerstoff an Kohle ab. Ueberhaupt gibt es nur wenige Oxyde, welche der reduzirenden Wirkung der Kohle widerstehen; solche sind z. B. die Kieselerde (Siciliumoxyd) und der Kalk (Calciumoxyd).

Ohne ihre chemischen Eigenschaften wesentlich zu ändern, kann die Kohle in ihren physikalischen Eigenschaften tiefgehende Veränderungen erleiden, d. h. **isomere** oder allotropische **Modifikationen** bilden. Zu diesen gehören die beiden besonderen Formen des Kohlenstoffs — der **Graphit** und der **Diamant**. Dass diese Körper aus demselben Stoff bestehen, wie die Kohle, geht daraus hervor, dass gleiche Mengen derselben beim Verbrennen in Sauerstoff (unter Einwirkung starker Hitze) gleiche Mengen Kohlensäuregas bilden: aus je 12 Theilen Kohle, Diamant oder Graphit in reinem Zustande erhält man 44 Gewichtstheile Kohlensäuregas. In ihren physikalischen Eigenschaften dagegen unterscheiden sich diese Körper ganz bedeutend: das spezifische Gewicht der Kohle beträgt höchstens 1,9, das des Graphits dagegen 2,3 und das des Diamants 3,5. Durch das spezifische Gewicht werden schon viele andere Eigenschaften beeinflusst, z. B. die Brennbarkeit: je leichter eine Kohle ist, mit desto grösserer Leichtigkeit verbrennt sie. Graphit brennt sogar in reinem Sauerstoff nur schwer, während Diamant nur in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff und bei sehr starkem Glühen

verbrennen kann. Bei der Verbrennung von Kohle, Diamant oder Graphit werden verschiedene Wärmemengen entwickelt; beim Verbrennen zu Kohlensäuregas entwickelt ein Gewichtstheil Holzkohle 8080 Wärmeeinheiten, dichte Kohle, wie sie in den Gasretorten abgelagert wird, 8050, natürlicher Graphit 7800, Diamant 7770. Je grösser also die Dichte der betreffenden Modifikation des Kohlenstoffs ist, desto weniger Wärme entwickelt sie beim Verbrennen [13]).

Kohle kann durch Einwirkung starker Hitze in Graphit umgewandelt werden. Wird durch einen Kohlenstab von 4 Millim. Durchmesser und 5 Millim. Länge in einem luftleeren Raume ein Strom geleitet, der von 600 in parallelen Reihen von je 100 geordneten Bunsenschen Elementen erzeugt wird, so geräth die Kohle in intensives Glühen, verflüchtigt sich theilweise und kondensirt sich dann in Form von Graphit. Wird durch Glühen von Zucker dargestellte Kohle in einem gleichfalls aus Kohle hergestellten Tiegel der Einwirkung eines starken galvanischen Stromes unterworfen, so backt sie zu einer graphitähnlichen Masse zusammen. Wird endlich Kohle mit Eisen gemengt und geglüht, so lösen sich im letzteren bis zu 5 pCt. derselben und es entsteht Gusseisen; bei raschem Abkühlen des Gusseisens bleibt die Kohle in Verbindung mit dem Eisen und man erhält sogen. weisses Gusseisen; bei langsamem Abkühlen dagegen scheidet sich der grösste Theil der Kohle aus der Verbindung aus und es entsteht graues Gusseisen, welches beim Lösen in Säuren freien Kohlenstoff in Form von Graphit hinterlässt. — In der Natur findet sich der Graphit theils in kompakten Massen, theils durchdringt er andere Gesteinsarten, wie z. B. Schiefer und zwar an solchen Stellen, die aller Wahrscheinlichkeit nach der Einwirkung unterirdischer Hitze ausgesetzt waren [14]). Sowol der aus Gusseisen erhaltene Graphit, als auch der natürliche erscheint manchmal in krystallinischem Zustande, in Form sechsseitiger Tafeln; weit häufiger bildet er aber amorphe Massen, deren Eigenschaften jeder an den Bleistiften kennen zu lernen Gelegenheit hat [15]).

---

13) Bei Zunahme der Dichte gibt die Kohle Wärme ab; es verhält sich also der dichtere Zustand zum weniger dichten, wie der feste zum flüssigen, oder der verbundene zum freien. Daher ist anzunehmen, dass die Graphitmolekeln komplizirter als die Kohlemolekeln und weniger komplizirt als die Diamantmolekeln sind. Die spezifische Wärme deutet ebenfalls darauf hin, da sie, wie wir später sehen werden, in dem Maasse abnimmt, wie die Molekeln komplizirter werden. Für Kohle ist bei gewöhnlicher Temperatur die spezifische Wärme 0,24, für Graphit 0,20, für Diamant 0,147.

14) An einigen Orten geht der Anthracit bei zunehmender Tiefe allmählich in Graphit über. Im Thal von Aosta, am Fusse des Montblanc, unweit Curmajor in der Nähe von heissen Quellen hatte ich selbst Gelegenheit einen solchen allmählichen Uebergang zu beobachten.

15) Bleistifte werden aus Graphit hergestellt, der zu diesem Zwecke durch Schlämmen, Zerkleinern und Entfernen von Steintheilchen in ein homogenes Pul-



Der **Diamant** stellt eine krystallinische und durchsichtige Modifikation des Kohlenstoffs dar. Er krystallisirt in Oktaëdern, Granatoëdern, Würfeln und verschiedenen Kombinationen des regulären Systems [16]). Die Versuche Diamanten künstlich darzustellen, sind zwar nicht gänzlich erfolglos geblieben, haben aber noch nicht zur Darstellung grösserer Krystalle geführt. Es erklärt sich dieses dadurch, dass die Methode, welche gewöhnlich zur Darstellung von Krystallen dient (Ueberführen aus dem flüssigen in den festen Zustand), beim Kohlenstoff nicht anwendbar ist, da weder Kohle noch Graphit schmelzbar oder löslich sind. In einigen Fällen ist es gelungen Diamanten in Form von ganz kleinen, mikroskopischen Krystallen zu erhalten; diese Krystalle stellen sich dem unbewaff-

---

ver umgewandelt und mit geschlämmtem Thon und Wasser zu einer plastischen Masse geformt wird. Nur die besten Sorten werden aus ganzen Stücken vollkommen homogenen Graphits geschnitten. Der Graphit findet sich an vielen Orten, bei uns ist der sogen. Alibert'sche Graphit der bekannteste: der Fundort dieses Graphits befindet sich im Altaigebirge an der chinesischen Grenze; auch in Finnland trifft man Graphit. Sodann sind von Sidorow reiche Graphitlager an den Ufern der kleinen Tunguska entdeckt worden. Analog den meisten Kohlen, enthält der Graphit noch gewisse Mengen von Wasserstoff, Sauerstoff und Asche, so dass der reinste natürliche Graphit nicht über 98 pCt. Kohlenstoff enthält.

Wie schon erwähnt, wird der Graphit in der Praxis durch einfaches Schlämmen des gepulverten Materials gereinigt, wodurch die gröberen Steinpartikelchen entfernt werden. Eine andere, von Brodie vorgeschlagene Methode besteht darin den gepulverten Graphit mit $^1/_{14}$ seines Gewichtes chlorsauren Kaliums zu mengen und das Gemisch mit dem doppelten Gewichte konzentrirter Schwefelsäure so lange zu erhitzen, bis die Ausscheidung riechender Gase aufhört. Nach dem Erkalten wird das Gemisch in Wasser geschüttet und ausgewaschen, darauf der Graphit getrocknet und zum Rothglühen erhitzt. Der Graphit nimmt dabei bedeutend an Volum zu und geht in ein äusserst feines Pulver über, das nochmals ausgewaschen wird. Im Gemenge mit Thon wird der Graphit zur Herstellung feuerfester Tiegel benutzt, welche beim Schmelzen von Metallen Anwendung finden. Wird Graphit wiederholt mit einem auf 60° erwärmten Gemisch von chlorsaurem Kalium (Berthollet's Salz) und Salpetersäure behandelt, so bildet er, nach Brodie's Untersuchungen, eine gelbe, unlösliche, saure Substanz, die sogen. Graphitsäure $C^{11}H^4O^5$. Der Diamant bleibt bei dieser Behandlung unverändert, amorphe Kohle dagegen wird vollständig oxydirt. Dieses Verhalten lässt sich zur Unterscheidung des Graphits von Diamant und amorpher Kohle benutzen. Berthelot gelang es auf diese Weise nachzuweisen, dass durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffverbindungen beim Glühen wesentlich amorphe Kohle, bei der Zersetzung der Verbindungen von Kohlenstoff mit Chlor, Schwefel oder Bor dagegen hauptsächlich Graphit entsteht.

16) Manchmal tritt der Diamant in Form von Kugeln auf, welche nicht geschliffen werden können, da sie schon bei Beginn des Schleifens sofort in kleine Bruchstücke zerfallen. Häufig bilden kleine Diamantstücke kompakte Massen, welche mit dem Zucker Aehnlichkeit haben. Solche krystallinische Massen werden meist zu Pulver gestossen beim Schleifen von Diamanten benutzt. Es existiren ferner Modifikationen des Diamants, die fast ganz undurchsichtig und schwarz sind. Da dieselben ebenso hart sind, wie der gewöhnliche Diamant, so benutzt man sie zum Schleifen und Poliren von Diamanten und anderen Edelsteinen, sowie zu Bohrungen in harten Gesteinen, z. B. bei Tunnelbauten.



neten Auge als ein schwarzes Pulver dar, unter dem Mikroskop betrachtet sind sie aber durchsichtig, ferner besitzen sie die Härte, die nur dem Diamant eigen ist. Solches Diamantpulver bildete sich z. B. beim Durchleiten eines schwachen galvanischen Stromes durch flüssigen Chlorkohlenstoff an der negativen Elektrode [17]).

Der Kohlenstoff bildet zahlreiche gasförmige (CO, CO^2, CH^4, C^2H^4, C^2H^2 u. a.) und flüchtige Verbindungen (viele Kohlenwasserstoffe und ihre einfacheren Derivate), sein Atomgewicht $C = 12$ kommt dem des Stickstoffs $N = 14$ und Sauerstoffs $O = 16$ sehr nahe und seine Verbindungen mit diesen Elementen CO (Kohlenoxyd) und N^2C^2 (Cyan) sind Gase; es ist daher anzunehmen, dass der Kohlenstoff, wenn er ebenso wie N^2 oder O^2 Molekeln von der Zusammensetzung C^2 bilden würde, im gasförmigen Zustande auftreten müsste. Da nun durch Polymerisation, d. h. Vereinigung von einfacheren Molekeln zu komplizirteren (z. B. von O^2 zu O^3 oder NO^2 zu N^2O^4), die Siede- und Schmelztemperatur erhöht wird (wie an den Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel C^2H^{2n} sehr deutlich zu ersehen ist), so sind wir zu der Annahme berechtigt, dass **die Molekeln der Kohle, des Graphits und des Diamants**, welche nicht schmelzbar und nicht flüchtig sind, **aus einer grossen Anzahl von Atomen bestehen.** Die Fähigkeit der Kohlenstoffatome sich gegenseitig zu verbinden und Molekeln von komplizirter Zusammensetzung zu bilden, zeigt sich in den meisten Verbindungen dieses Elementes. Es sind z. B. viele Kohlenstoffverbindungen genau bekannt und auch im dampfförmigen Zustande dargestellt worden, die C^5... C^{10}... C^{30}... u. s. w. überhaupt C^n enthalten, wobei n eine bedeutende Grösse erreichen

17) Hannay (1880) erhielt gleichfalls künstliche Diamanten als er ein Gemisch von schweren, flüssigen Kohlenwasserstoffen (Paraffinöl) mit Magnesium in einem dickwandigen, eisernen Rohre erhitzte. Dieser Versuch ist aber, wie es scheint, von keinem andern Forscher wiederholt worden.

Der Diamant wird in einer besondern Felsart — dem Itacolumit angetroffen und aus angeschwemmtem Boden, der wahrscheinlich durch Zerstörung des Itacolumits entstanden ist, durch Auswaschen gewonnen. Grosse Diamantfelder finden sich in Brasilien, in den Provinzen Minas Geraes und Bahia und am Kap der Guten Hoffnung. Die diamantführenden Anschwemmungen geben hier neben schwarzem Sand, sogen. Cascalho, schwarze oder amorphe und gewöhnliche durchsichtige, farblose oder gelbliche Diamanten. Da der Diamant eine sehr deutliche Spaltbarkeit besitzt, so beginnt die Bearbeitung mit dem Spalten (clivage) desselben, worauf dann die gröbere und feinere Schleifung mittelst Diamantpulver erfolgt.

Höchst interessant ist die Thatsache, dass Latschinow und Jerofejew (1887) in einem am 10 September 1886 bei der Dorfschaft «Nowij-Urej» im Krasnoslobodski'schen Kreise des Gouv. Pensa niedergefallenen Meteorstein Diamantpulver gefunden haben. Kohle und Graphit (sogen. Cliftonit) waren schon früher in Meteorsteinen beobachtet worden, während das Vorhandensein von Diamant zwar für wahrscheinlich galt, aber noch nie konstatirt worden war. Der Meteorstein von Nowij-Urej besteht, wie auch viele andere Meteorite, hauptsächlich aus Silicaten und metallischem (nickelhaltigem) Eisen.



kann. Ueberhaupt kommt diese Fähigkeit dem Kohlenstoff in höherem Maasse zu, als irgend einem anderen Elemente[18]). Bis jetzt besitzen wir kein Mittel den Grad der Polymerisation des Kohlenstoffs in den Molekeln der Kohle, des Graphits und des Diamants zu bestimmen; wir müssen aber annehmen, dass ihre Zusammensetzung C^n ist, wobei n einer bedeutenden Grösse entspricht. Die Kohle und zusammengesetzte, nicht flüchtige organische Substanzen, welche allmähliche Uebergänge[19]) zu der Kohle bilden und aus welchen die Hauptmasse der Organismen besteht, enthalten also einen Vorrath an inneren Kräften in Form von Energie, welche die Atome in komplizirte Molekeln zusammenfügt. Wenn Kohle oder eine zusammengesetzte Kohlenstoffverbindung verbrennt, so wird die Energie des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs in Wärme umgesetzt; diese Energie benutzen wir auf Schritt und Tritt als Wärmequelle[20]).

Es gibt kein anderes Paar von Elementen, die eine so grosse Anzahl von verschiedenen Verbindungen unter einander eingehen,

---

18) Die Molekeln des Schwefels bestehen (unterhalb 600°) aus S^6, wodurch wahrscheinlich die Bildung des Wasserstoffpolysulfids H^2S^5 bestimmt wird. Phosphor bildet Molekeln aus P^4 und gibt die Verbindung P^4H^2. Bei Betrachtung der spezifischen Wärme, werden wir nochmals Gelegenheit haben, auf die komplexe Natur der Kohlenmolekeln zurückzukommen.

19) Die an Wasserstoff armen (von den Grenzkohlenwasserstoffen sich weit entfernenden) und eine grosse Anzahl von Kohlenwasserstoffatomen enthaltenden Kohlenwasserstoffe, wie Chrysen, Petrocen u. and., $C^nH^{2(n-m)}$, sind feste Körper und um so schwerer schmelzbar, je grösser n und m sind. Sie zeigen eine deutliche Annäherung an die Eigenschaften des Diamant's. Die Kohlenhydrate $C^nH^{2m}O^m$ dagegen gehen in dem Maasse, wie ihnen Wasser entzogen wird, in Substanzen über, welche, wie z. B. die Huminstoffe (s. Anm. 5), einen deutlichen Uebergang von den organischen Stoffen zur Kohle bilden Der Rückstand, welcher beim Lösen des Eisens (in $CuSO^4$ und NaCl) aus dem, chemisch gebundenen Kohlenstoff enthaltenden, weissen Gusseisen zurückbleibt und Aehnlichkeit mit Kohle und Graphit besitzt, ist nach den Untersuchungen von Zabudsky ein zusammengesetzter Körper $C^{12}H^6O^3$. Die Versuche die komplexe Natur der Molekeln der Kohle, des Graphits und des Diamants zu bestimmen, werden mit der Zeit zweifellos zur Entscheidung dieser Frage führen und werden wahrscheinlich zeigen, dass in den verschiedenen Kohlenarten, dem Graphit und dem Diamant verschieden zusammengesetzte, aber stets aus einer grossen Anzahl von Atomen bestehende Molekeln enthalten sind. Die Beständigkeit der Benzolgruppirung C^6H^6 und die grosse Verbreitung und leichte Bildung der Kohlenhydrate, die ebenfalls C^6 enthalten (z. B. Cellulose $C^6H^{10}O^5$, Glykose $C^6H^{12}O^6$), geben der Vermuthung Raum, dass die Gruppirung C^6 die ursprüngliche, einfachste unter den beim freien Kohlenstoff möglichen ist und dass es einst gelingen wird den Kohlenstoff in dieser Gruppirung darzustellen. Im Diamant wird sich möglicherweise das Verhältniss der Atome erweisen, welches in dem Benzol und seinen Abkömmlingen bekannt ist, und in der Kohle dasjenige der Kohlenhydrate.

20) Beim Verbrennen von Kohle entstehen aus den zusammengesetzten Molekeln C^n einfache Molekeln CO^2, folglich muss ein Theil der Wärme, und wahrscheinlich ein bedeutender, zur Zersetzung der C^n Molekel verbraucht werden Durch Verbrennung der am meisten komplizirten und am wenigsten Wasserstoff enthaltenden organischen Verbindungen wird es möglicherweise gelingen, eine Vorstellung von der Arbeitsmenge zu gewinnen, die zur Zerstezung von C^n in einzelne Atome erforderlich ist.

wie der Kohlenstoff und der Wasserstoff. Die **Kohlenwasserstoffe** C^nH^{2m} unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften, besitzen aber auch manche allgemeine Merkmale. Alle Kohlenwasserstoffe, ob gasförmig, flüssig oder fest sind in Wasser schwer lösliche, brennbare Körper. Gasförmige Kohlenwasserstoffe, die verflüssigt sind, besitzen gleich den bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen, wenn letztere geschmolzen sind. das Aussehen und die Eigenschaften von öligen, mehr oder weniger zähen oder beweglichen Flüssigkeiten [21]). Im festen Zustande nähern sie sich meistens in ihren Eigenschaften dem Wachs. Die gewöhnlichen Oele und das Wachs enthalten aber, ausser Kohlenstoff und Wasserstoff, geringe Mengen Sauerstoff. Einige feste Kohlenwasserstoffe haben das Aussehen von Harzen (z. B. Metastyrol, Kautschuk). Im flüssigen Zustande zeigen die hoch siedenden Kohlenwasserstoffe Aehnlichkeit mit Oelen, die niedrig siedenden mit Aether; im gasförmigen Zustande erinnern sie in vieler Hinsicht an das Wasserstoffgas. Dies alles zeigt, dass in den physikalischen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe die Natur der festen und unschmelzbaren Kohle

---

21) Die **Viskosität** oder Beweglichkeit **von Flüssigkeiten** wird durch ihre *innere Reibung* bestimmt. Diese letztere ergibt sich, wenn man eine Flüssigkeit durch ein enges (Kapillar-) Rohr ausfliessen lässt und die relative Ausflussgeschwindigkeit ermittelt. Leicht bewegliche Flüssigkeiten fliessen rascher aus, als visköse, dickflüssige. Die Viskosität ändert sich mit der Temperatur und der Natur der Flüssigkeit; bei Lösungen hängt sie von dem Gehalt an gelöster Substanz ab, ist aber demselben nicht proportional; so z. B. ist die Viskosität des 20 procentigen Weingeistes 69, die des 50 procentigen 160, wenn die Viskosität des Wassers =100 angenommen wird. Wie der Versuch (Poisseuille) und die Theorie (Stokes) lehrt, ist das Volum der durch ein gegebenes Kapillarrohr hindurchströmenden Flüssigkeit proportional der Zeit dem Druck und der vierten Potenz des Rohrdurchmessers und umgekehrt proportional der Länge des Rohrs. Dies erlaubt, aus den Versuchen vergleichbare Daten in Bezug auf den Koeffizienten der inneren Reibung und die Viskosität zu erhalten. Je zusammengesetzter die Molekeln der Kohlenstoffverbindungen werden, je mehr Kohlenstoff (oder CH^4) in die Verbindung eintritt, desto grösser wird die Viskosität. Der Zusammenhang, welcher zwischen der Viskosität und anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften bestehen muss (und zum Theil schon festgestellt werden konnte), lässt voraussehen, dass die Bestimmungen der inneren Reibung für die Molekularmechanik von grösster Bedeutung sein werden. Die zahlreichen Untersuchungen, welche in dieser Richtung ausgeführt worden sind, konnten noch nicht unter allgemeine Gesichtspunkte gebracht werden; ein reichhaltiges Material von Zahlen (Beobachtungen) steht uns schon gegenwärtig zu Gebote, aber aus diesen Zahlen ist bisher nicht viel gemacht worden, denn nackte Thatsachen und wenige rein mechanische Folgerungen herrschen noch vor, während der Zusammenhang mit der Molekularmechanik nicht in richtigem Maasse aufgeklärt ist. Untersuchungen von organischen Verbindungen und Lösungen werden hier wol in erster Linie Licht schaffen konnen. — Aus den vorliegenden Daten ergibt sich aber schon, dass bei der absoluten Siedetemperatur die Viskosität von Flüssigkeiten ebenso gering wird, wie die von Gasen.



eine bedeutende Umwandlung erlitten hat und dass in diesen Verbindungen die Eigenschaften des Wasserstoffs vorwalten. Alle Kohlenwasserstoffe sind indifferente Körper (weder Basen, noch Säuren), die aber unter gewissen Bedingungen in eigenthümliche Reaktionen eintreten. An den bis jetzt betrachteten Wasserstoffverbindungen (dem Wasser, der Salpetersäure, dem Ammoniak) sahen wir, dass von ihren Bestandtheilen am häufigsten der Wasserstoff in Reaktionen eintritt, indem er durch Metalle ersetzt wird. Dem Wasserstoff der Kohlenwasserstoffe geht dieser metallische Charakter ab, d. h. er ist direkt[22]) durch Metalle nicht ersetzbar, selbst nicht durch Natrium oder Kalium. Alle Kohlenwasserstoffe werden bei mehr oder weniger hohen Hitzegraden[23]) unter Bildung von Kohle und Wasserstoff zersetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur verbinden sich die meisten nicht mit dem Sauerstoff der Luft, durch Einwirkung von Salpetersäure und andern Oxydationsmitteln aber werden sie meist oxydirt, indem entweder Ausscheidung eines Theils des Wasserstoffs und Kohlenstoffs oder Vereinigung mit Sauerstoff oder den Elementen des Wasserstoffhyperoxyds stattfindet [24]). Werden Kohlenwasserstoffe entzündet, d. h. an der Luft ins Glühen gebracht, so brennen sie; je nach dem Kohlenstoffgehalt findet beim Verbrennen Bildung von Russ, d. h. fein vertheilter Kohle statt; in solchen Fällen erhält man eine leuchtende Flamme. Daher werden auch viele Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Petroleum, Leuchtgas, Terpentinöl als Leuchtmaterial benutzt. Die Kohlenwasserstoffe enthalten reduzirende (Sauerstoff entziehende) Bestandtheile—Kohlenstoff und Wasserstoff, sie wirken daher in vielen Fällen als Reduktionsmittel. So z. B.

---

22) Auf indirektem Wege lässt sich aber die Substitution des Wasserstoffs vieler Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge durch Metalle bewerkstelligen. Die Fähigkeit Metallverbindung zu bilden ist besonders charakteristisch für das Acetylen C^2H^2 und seine Homologen. Die Ersetzbarkeit des Wasserstoffs der Kohlenwasserstoffe durch Metalle ist schon desswegen zu erwarten, weil der Kohlenstoff ein säurebildendesElement ist, d. h. ein Element, welches mit Sauerstoff ein Säureanhydrid bildet; der säurebildende Charakter des Kohlenstoffs ist aber relativ schwach, denn die Kohlensäure CO^2 ist eine schwache Säure und die Chlorverbindungen des Kohlenstoffs, sogar CCl^4, werden durch Wasser nicht zersetzt, wie dies bei PCl^3 und selbst $SiCl^4$ und BCl^3, welche nur wenig energischen Säuren entsprechen, der Fall ist. Die Metallderivate der Kohlenwasserstoffe heissen *metallorganische Verbindungen*. .Eine solche Verbindung ist das Zinkäthyl $Zn(C^2H^5)^2$ — Aethylwasserstoff oder Aethan C^2H^6, in welchem zwei Wasserstoffe zweier Molekeln durch ein Zinkatom ersetzt sind.

23) Bei gasförmigen und flüchtigen Kohlenwasserstoffen bedient man sich des Durchleitens durch glühende Röhren. Bei der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen durch Hitze erscheinen als nächste Zersetzungsprodukte andere beständigere Kohlenwasserstoffe — z. B. Acetylen C^2H^2, Benzol C^6H^6, Naphtalin $C^{10}H^8$ u. a.

24) Wagner (1888) hat nachgewiesen, dass ungesättigte Kohlenwasserstoffe bei gewöhnlicher Temperatur beim Schütteln mit einer verdünnten (1 pCt.) Lösung von übermangansaurem Kalium $KMnO^4$ — Glykole bilden; so entsteht z. B. aus C^2H^4 Aethylenglykol $C^2H^6O^2$.



geben sie beim Glühen mit Kupferoxyd CO^2 und H^2O, unter Zurücklassung von metallischem Kupfer.

Gerhardt hat nachgewiesen, dass die Kohlenwasserstoffe in ihren Molekeln stets eine paare Anzahl von Wasserstoffatomen enthalten. Nach diesem **Gesetz der paaren Atomzahlen** ist also die allgemeine Formel der überhaupt möglichen Kohlenwasserstoffe C^nH^{2m}, wenn m und n ganze Zahlen sind. Die einfachsten Kohlenwasserstoffe müssen demnach die Zusammensetzung CH^2, CH^4, CH^6... C^2H^2, C^2H^4, C^2H^6, C^2H^8... haben; nicht alle überhaupt möglichen Kohlenwasserstoffe existiren aber, denn die Menge von Wasserstoff, welche mit einer gegebenen Kohlenstoffmenge in Verbindung treten kann, ist, wie wir gleich sehen werden, eine begrenzte.

Es zeigt sich nämlich, dass von den Kohlenwasserstoffen einige zu direkten Vereinigungen fähig sind, andere dagegen diese Fähigkeit nicht besitzen. Zu den ersteren gehören diejenigen, welche auf eine gegebene Kohlenstoffmenge weniger Wasserstoff enthalten, zu den letzteren die an Wasserstoff reichsten. Die Zusammensetzung der direkt nicht verbindungsfähigen[25]), **Grenzkohlenwasserstoffe** genannten Körper lässt sich durch die allgemeine Formel C^nH^{2n+2} ausdrücken Kohlenwasserstoffe, wie CH^6, C^2H^8, C^3H^{10} u. s. w. können demnach nicht existiren; den höchsten Wasserstoffgehalt besitzen CH^4 ($n = 1$, $2n + 2 = 4$), C^2H^6 ($n = 2$), C^3H^8 ($n = 3$), C^4H^{10} u s. w. Wir nennen dies — **das Gesetz der Grenze.** Auf Grund dieses letzteren Gesetzes und jenes der paaren Atomzahlen lässt sich leicht ersehen, dass die Kohlenwasserstoffe Reihen bilden müssen, denen die allgemeinen Formeln C^nH^{2n+2}, C^nH^{2n}, C^nH^{2n-2} u. s. w. zukommen werden. *Homologe* oder zu einer *Reihe* gehörige Kohlenwasserstoffe nennt man solche, die auf n Atome Kohlenstoff eine zu n in einem bestimmten Abhängigkeitsverhältnisse stehende Zahl von Wasserstoffatomen enthalten. So z. B. sind die Kohlenwasserstoffe CH^4, C^2H^6, C^3H^8, C^4H^{10} u. s. w. Glieder der Grenzreihe C^nH^{2n+2}. Die einzelnen Glieder einer homologen

25) In den Bulletins der Petersburger Akademie der Wissenschaften habe ich 1861 eine Denkschrift über diesen Gegenstand veröffentlicht. Bis dahin waren zwar viele Vereinigungsreaktionen von Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten bekannt, aber ihr allgemeiner Charakter wurde übersehen und sie wurden sogar sehr oft als Fälle von Substitution aufgefasst. So wurde z. B. die Vereinigung von C^2H^4 mit Cl^2 häufig in der Weise erklärt, dass man die Entstehung der Substitutionsprodukte C^2H^3Cl und HCl annahm, welche sich dann mit einander wie Salze mit Krystallwasser verbanden. Schon früher betrachtete ich diese Reaktionen als wahre Vereinigungen (Bulletins d. Petersb. Akad. 1857). Im Allgemeinen muss nach dem Gesetz der Grenze ein ungesättigter Kohlenwasserstoff oder das Derivat eines solchen, wenn es sich mit rX^2 verbindet, eine gesättigte oder der Sättigungsgrenze sich nähernde Verbindung geben. Franklands Untersuchungen zahlreicher metallorganischer Verbindungen haben die Grenze in den Verbindungen der Metalle festgestellt, worauf wir im Weiteren noch wiederholt zurückkommen werden.



Reihe [26]) unterscheiden sich also von einander um nCH^2. Uebrigens ist es nicht allein die Zusammensetzung, sondern es sind auch bestimmte Eigenschaften, welche die Glieder einer homologen Reihe in eine Gruppe zusammenfassen lassen. So z. B. sind die Glieder der Reihe C^nH^{2n+2} unfähig Verbindungen einzugehen, während die Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n} sich mit Cl^2, SO^3 u. a. verbinden können; die Glieder der Reihe C^nH^{2n-6} finden sich im Steinkohlentheer, geben Nitroverbindungen und besitzen andere gemeinsame Eigenschaften. In einer gegebenen Reihe verändern sich die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Glieder in der Weise, dass mit der Zunahme der Grösse n, also auch des Molekulargewichtes, gewöhnlich [27]) die Siedetemperatur und die innere Reibung zunehmen und auch das spezifische Gewicht eine regelmässige Aenderung erleidet [28]).

Viele Kohlenwasserstoffe kommen in der Natur vor; theils bilden sie sich in den Organismen, theils finden sie sich im Mineralreich. Bei weitem grösser ist die Zahl der künstlich dargestellten. Zu ihrer Darstellung benutzt man die Methode der Vereini-

---

26) Den Begriff der Homologie hat Gerhardt in seinem klassischen Werke: «Traité de chimie organique» (4 Bände, 1855 abgeschlossen) auf alle organischen Verbindungen konsequent angewandt. In demselben Werke hat er auch die Eintheilung aller Kohlenstoffverbindungen in *fette* und *aromatische* aufgestellt. Diese Eintheilung ist wesentlich bis heute beibehalten worden, nur werden die Verbindungen der letzteren Gruppe jetzt häufiger als *Benzolderivate* bezeichnet, nachdem Kekulé in seinen schönen Untersuchungen das Vorhandensein des «Benzolkernes» C^6H^6 in allen diesen Körpern nachgewiesen hat.

27) Bei Kohlenwasserstoffen ist dies immer der Fall. Bei ihren Derivaten ist aber in den niederen Homologen das Verhältniss manchmal ein anderes. So z. B. haben wir in der Reihe der Grenzalkohole $C^nH^{2n+1}(OH)$: bei $n = 0$, das Wasser H(OH), das bei 100° siedet und bei 15° das spez. Gew. 0,9992 besitzt; bei $n = 1$ den Methylalkohol (Holzgeist) $CH^3(OH)$, Siedepunkt 66°, spez. Gew. 0,7964 bei 15°; bei $n = 2$ den Aethylalkohol (gew. Weingeist) $C^2H^5(OH)$, Siedep. 78°, spez. Gew. 0,7936 bei 15°. In den höheren Gliedern nehmen diese Grössen schon regelmässig zu. Bei den Glykolen $C^nH^{2n}(OH)^2$ ist dasselbe Verhältniss noch schärfer ausgeprägt. Die Ursache dieser Erscheinung ist offenbar in dem Einflusse des Wassers und der starken gegenseitigen Affinität seiner Elemente — Wasserstoff und Sauerstoff (Kap. I) — zu suchen.

28) So z. B. muss in der Reihe der Grenzkohlenwasserstoffe C^nH^{2n+2} als unterstes Glied ($n = 0$) der Wasserstoff H^2 angesehen werden. Er bildet ein äusserst schwer verflüssigbares Gas (abs. Siedetemp. unter — 190°), das im flüssigen Zustand unzweifelhaft eine sehr geringe Dichte besitzt. Bei $n = 1, 2, 3$ erhalten wir gasförmige Kohlenwasserstoffe CH^4, C^2H^6, C^3H^8, die immer leichter verflüssigbar werden. Die absolute Siedetemperatur von CH^4 beträgt — 100°, und wird beim Aethan und den folgenden Gliedern immer höher. Der Kohlenwasserstoff C^4H^{10} wird schon bei 0° flüssig, C^5H^{12} (in seinen verschiedenen Isomeren) siedet von + 9° (Ljwow) bis + 37°, C^6H^{14} von 58° bis 78° u. s. w. Das spez. Gew. im flüssigen Zustande bei 15° beträgt:

C^5H^{12}	C^6H^{14}	C^7H^{16}	$C^{10}H^{22}$	$C^{16}H^{34}$
0,63	0,66	0,70	0,75	0.85.

gung nach Resten. Wenn z. B. ein Gemenge von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdämpfen durch ein mit Kupfer gefülltes glühendes Rohr geleitet wird, so entzieht das Kupfer den beiden Schwefelverbindungen ihren Schwefel und der Wasserstoff verbindet sich mit dem Kohlenstoff. Wird ein Gemenge der Verbindungen C^6H^5Br (Brombenzol) und C^2H^5Br (Aethylbromid) mit metallischem Natrium erhitzt, so entsteht Bromnatrium NaBr und es bleiben die Gruppen C^6H^5 und C^2H^5 zurück; dieselben sind nach dem Gesetz der paaren Atomzahlen nicht existenzfähig und verbinden sich daher zu dem Kohlenwasserstoffe $C^6H^5C^2H^5$ oder C^8H^{10} (Aethylbenzol). Kohlenwasserstoffe entstehen auch bei der Zersetzung zusammengesetzter organischer (Kohlenstoff-) Verbindungen, insbesondere beim Glühen, d. h. durch trockene Destillation. So z. B. wird die im Benzoëharz vorkommende Benzoësäure $C^7H^6O^2$ beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch ein glühendes Rohr in Kohlensäure CO^2 und Benzol C^6H^6 zersetzt. — Unmittelbar vereinigt sich der Kohlenstoff mit Wasserstoff nur in einem Verhältniss: zu dem Kohlenwasserstoff C^2H^2 — Acetylen, der im Vergleich mit anderen Verbindungen dieser Art eine grössere Beständigkeit bei hohen Temperaturen besitzt [29]).

29) Beim Verbrennen eines Molekulargrammgewichtes (26 g) Acetylen C^2H^2, bei gewöhnlicher Temperatur (also unter der Annahme, dass das entstehende Wasser im flüssigen Zustande auftritt), werden 310 Cal. (= 310.000 Wärmeeinheiten) entwickelt (Thomsen). Da nun 12 g Kohle beim Verbrennen 97 Cal. und 2 g Wasserstoff 69 Cal. entwickeln, so würden beim Verbrennen der Kohle (24 g) und des Wasserstoffs (2 g), welche aus Acetylen erhalten werden können, nur $2 \times 97 + 69$ oder 263 Cal. entwickelt werden. Offenbar müssen also bei der Bildung von Acetylen 310—263 oder 47 Cal. aufgenommen worden sein. Die Reaktion zwischen Kohle und Wasserstoff ist also eine endothermische und das entstehende Acetylen in dieser Hinsicht ähnlich N^2O, H^2O^2 u. a. — Solche Berechnungen leiden aber an einer Reihe verschiedener Mängel; ihre schwache Seite besteht insbesondere darin, dass eine Reaktion, die nur bei hohen Temperaturen (in der einen oder der anderen Richtung) stattfindet, als bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehend angenommen wird. Berechnungen für hohe Temperaturen sind unmöglich, weil uns die spezifischen Wärmen bei diesen Temperaturen unbekannt sind.

Da die Berechnungen der Verbrennungswärmen kohlenstoffhaltiger Substanzen von praktischer Wichtigkeit sind, führen wir zunächst die Wärmemengen an, welche bei der Verbrennung einiger bestimmter chemischer Verbindungen des Kohlenstoffs entwickelt werden und gehen dann zu den wichtigsten Zahlen für die gewöhnlichen Brennmaterialien über.

I. Die *Verbrennungswärme* (bei vollständiger Verbrennung zu CO^2 und H^2O) für Molekularmengen nachstehender Kohlenstoffverbindungen beträgt: 1) nach Thomsen, für gasförmige C^nH^{2n+2}: 52,8 + 158,8 n grosse Calorien; 2) für C^nH^{2n}: 17,7+158,1 n Cal.; 3) nach Stohmann (1888), für flüssige Grenzalkohole $C^nH^{2n+2}O$: 11,8 + 156,3 n und da die latente Verdampfungswärme = 8,2 + 0,8 n, im gasförmigen Zustande 20,0 + 156,9 n Cal.; 4) für flüssige einbasische Säuren $C^nH^{2n}O^2$: — 95,3 + 154,3 n und da die latente Verdampfungswärme annähernd=5,0+1,2 n ist, für gasförmige etwa — 90 + 155n Cal.; 5) für feste zweibasiche Säuren $C^nH^{2n-2}O^4$: — 253,8 + 152,6 n und, wenn sie durch die Formel $C^nH^{n2}C^2H^2O^4$ ausgedrückt werden, — 51,4 + 152,6 n Cal.; 6) für Benzol und seine Homologen C^nH^{2n-6}, nach Stohmann, im flüssigen

Unter den Grenzkohlenwasserstoffen ist nur einer bekannt, dessen Molekel auf ein Atom Kohlenstoff vier Atome Wasserstoff enthält; er ist zugleich der wasserstoffreichste Kohlenwasserstoff und der einzige, in dessen Molekel nur ein Kohlenstoffatom enthalten ist. Dieser Grenzkohlenwasserstoff CH^4 heisst **Sumpfgas**, Grubengas oder Methan; er enthält 25 pCt. Wasserstoff. Wenn pflanzliche oder thierische Reste bei beschränkter Luftzufuhr oder bei völligem Luftabschluss Zersetzung erleiden, gleichgiltig ob bei gewöhnlicher oder relativ sehr hoher Temperatur, so tritt unter den Zersetzungsprodukten Sumpfgas auf. Wenn daher Pflanzen in Sümpfen unter

---

Zustande: — 158,6 + 156,3 n, im gasförmigen annähernd — 155 + 157 n Cal.; 7) für gasförmige Homologen des Acetylens C^nH^{2n-2}, nach Thomsen: — 5 + 157 n. Aus den angeführten Zahlen ergibt sich, dass die beim Ersatz von H durch Methyl CH^3 eintretende Gruppe CH^2 beim Verbrennen von 152 bis 159 Cal. entwickelt. Diese Wärmemenge ist geringer, als die Summe der von C und H^2 (97 + 69 = 166); die Ursache dieser Differenz (die noch grösser sein müsste, wenn der Kohlenstoff gasförmig wäre) ist in der Wärme, welche bei der Bildung von CH^2 entwickelt wird, zu suchen.

Die Verbrennungswärmen folgender *fester* Körper sind (nach Stohmann), nicht auf Molekulargewichte, sondern auf Gewichtseinheiten bezogen: Cellulose $C^6H^{10}O^5$ 4146, Stärke 4123, Dextrose $C^6H^{12}O^6$ 3692, Zucker $C^{12}H^{22}O^{11}$ 3866, Napthalin $C^{10}H^8$ 9621, Harnstoff CN^2H^4O 2465, Eieralbumin 5579, trocknes Roggenbrod 4421, Weizenbrod 4302, Fett 9365, Butter 9192, Leinöl 9323.

II) Je ein *Gewichtstheil* der verschiedenen **Heizmaterialien**, in dem Zustande von Reinheit und Trockenheit, wie sie in der Praxis gewöhnlich vorkommen, gibt bei vollständiger Verbrennung und Abkühlung des Rauches folgende Wärmemengen: 1) Holzkohle, Anthracite, Halbanthracite, fette Steinkohlen und Koks: 7200—8200; 2) trockne langflammige Steinkohlen und die besten Braunkohlen: 6200 — 6800; 3) vollkommen ausgetrocknetes Holz 3500, kaum getrocknetes 2500; 4) vollkommen ausgetrockneter, bester Torf 4500, gepresster und getrockneter 3000; 5) Naphtarückstände u. ähnl. *flüssige* Kohlenwasserstoffe etwa 11000; 6) *Leuchtgas* von gewöhnlicher Zusammensetzung (etwa 45 Vol. H, 40 Vol. CH^4, 5 Vol. CO und 5 Vol. N) etwa 12000; 7) Generatorgas (s. Kap. IX), bestehend aus 2 Vol. CO^2, 30 Vol. CO und 68 Vol. N, 910 (auf 1 Gewthl. des gesammten Gases und *5300 auf 1 Gewthl. verbrannten Kohlenstoffs)*; 8) Wassergas (s. Kap. IX), bestehend aus 4 Vol. CO^2, 8 Vol. N^2, 24 Vol. CO und 46 Vol. H^2, auf 1 Gewthl. des gesammten Gases 3000 und auf 1 Gewth. im *Generator* verbrannten Kohlenstoffs 10900. In diesen Zahlen ist, wie bei allen calorimetrischen Bestimmungen zu geschehen pflegt, angenommen, dass das bei der Verbrennung des Heizmaterials entstandene Wasser in den flüssigen Zustand übergegangen ist. Um sich eine richtige Vorstellung von der Temperatur zu machen, welche mit einem gegebenen Heizmateriale erreicht werden kann, ist der Umstand von grösster Wichtigkeit, dass zur vollständigen Verbrennung von festem Heizmaterial das Doppelte der Luftmenge, die thatsächlich verbraucht wird, zugeführt werden muss, während bei flüssigem pulverisirtem und insbesondere bei gasförmigem Material ein Ueberschuss von Luft nicht nöthig ist. Demnach braucht 1 Kilo Kohle (das 8000 Cal. entwickelt) etwa 24 Kilo Luft (auf 1000 Cal. 3 Kilo Luft), 1 Kilo Generatorgas nur 0,77 Kilo Luft (auf 1000 Cal. 0,85) und 1 Kilo Wassergas etwa 4,5 Kilo Luft (auf 1000 Cal. 1,25).

III) Da eine der wichtigsten und verbreitetsten Anwendungen der Brennstoffe zur Erzeugung von Wasserdampf und hierdurch von mechanischer Arbeit dient, so wollen wir an einem Beispiel die Menge Dampf und Arbeit berechnen, die eine gegebene Menge Heizmaterial liefern kann. Angenommen eine Dampfmaschine

Wasser zich zersetzen, so entsteht dieses Gas. Die Gasblasen, welche bekanntlich in grosser Menge aus dem Schlamme der Sümpfe, wenn derselbe bewegt wird, aber auch von selbst, langsam aufsteigen, bestehen zum grössten Theil aus Sumpfgas[30]). Wenn Holz, Steinkohle und viele andere pflanzliche und thierische Stoffe bei Abschluss von Luft durch Hitze zersetzt, d. h der trocknen Destillation unterworfen werden, so scheiden sie neben andern gasförmigen Zersetzungsprodukten (Kohlensäure, Wasserstoff u. a.) grosse Mengen Methan aus. Das gewöhnliche Leuchtgas[31]) welches auf diese Weise

---

verbrenne *in der Stunde* (= 3600 Sekunden) 100 Kilo Anthracit, der 8000 W. E. entwickelt und 90 pCt. Kohlenstoff, 3 pCt. Wasserstoff, 3 pCt. Sauerstoff und 4 pCt. Asche und Stickstoff enthält. Die Verbrennung von 100 Kilo dieser Kohle gibt 800.000 Cal. und braucht (das doppelte der theoretischen Luftmenge gerechnet) 2400 Kilo Luft; im Rauch werden folglich 2500 Kilo enthalten sein und da die spezifische Wärme desselben 0,25 beträgt, werden, wenn die Temperatur des Rauches (beim Verlassen der unter dem Dampfkessel befindlichen Feuerung) um 200° die Lufttemperatur übersteigt, im Rauche 125000 Cal. weggeführt. Dem Dampfkessel und der umgebenden Luft werden also in der Stunde 675000 Cal. oder 187,5 Cal. in der Sekunde abgegeben werden. Ziehen wir 27,5 Cal., die durch Strahlung verloren gehen, ab, so bleiben 160 Cal., die dem Wasser in jeder Sekunde zugeführt werden. Wenn im Dampfkessel (S. 63) der Druck 5 Atm., die Temperatur also 152°, die ursprüngliche Temperatur des Wassers 12° beträgt,. so werden (da der Wärmeverbrauch zur Erwärmung und Verdampfung des Wasser 640 Wärmeeinheiten beträgt S. 62) in der Sekunde 0,25 Kilo Dampf erzeugt (= 900 Kilo in der Stunde). Wenn dieser Dampf ohne irgend welchen Verlust von Wärme arbeitet und auf 50° abgekühlt wird, so können nach dem zweiten Gesetz der mechanischen Wärmetheorie nicht mehr als $\frac{160\,(150-50)}{150+273}$ = 37,8 Wärmeeinheiten in Arbeit umgesetzt werden; dieselben können, nach dem ersten Gesetz der mechanischen Wärmetheorie, 424×37,8 = 15927 Kilogrammmeter oder 212 Pferdekräfte liefern (die Arbeit einer Dampfpferdekraft = 75 Kilogrammmeter in der Sekunde) Da nun auf unvermeidlichen Wärmeverlust und Reibungsarbeit mindestens 35 pCt. (in den besten Maschinen) entfallen, so können bei vollkommenster Konstruktion der Maschine 100 Kilo des in unserem Beispiele gewählten Heizmaterials etwa 140 Pferdekräfte entwickeln, während gewöhnlich in den besten (Niederdruck-) Dampfmaschinen auf 1 Pferderkraft 1 Kilo Kohle in der Stunde verbraucht wird. Nur in den Gasmotoren nähert sich die vom Heizmaterial verrichtete Arbeit am meisten der theoretischen.

30) Es gelingt mit Leichtigkeit das in Sümpfen sich entwickelnde Gas aufzufangen, wenn man eine mit Wasser gefüllte Flasche mit dem Halse nach unten in das Wasser des Sumpfes taucht und einen Trichter in den Hals der Flasche steckt. Beim Aufrühren des Schlammes werden die aufsteigenden Blasen durch den Trichter aufgefangen.

31) **Leuchtgas** erhält man meist durch Glühen von Steinkohlen (Gaskohlen, Kap. VI) in horizontal liegenden gusseisernen oder thönernen Retorten von oval-cylindrischer Form, von denen mehrere in einem Ofen eingemauert und von einer gemeinsamen Feuerung aus erhitzt werden. Die zur Rothgluth erhitzten Retorten werden dann mit der nöthigen Menge Steinkohlen beschickt und sofort mittelst eines Deckels dicht verschlossen. Auf Fig. 94 ist der vordere Theil eines Ofens mit sieben Retorten abgebildet, von denen zwei offen und die übrigen fünf beschickt und geschlossen sind. In den Retorten bleibt nach der trocknen Destillation (s. Anm. 1) der Koks zurück, während die flüchtigen Produkte (Gase und Dämpfe durch die

dargestellt wird, enthält daher stets Sumpfgas, gemengt mit Wasserstoff und anderen Gasen und Dämpfen (von denen einige aber bei der Reinigung des Leuchtgases entfernt werden). Da die Zersetzung von organischen Resten, welche zur Bildung von Steinkohle

---

aufsteigenden Röhren bb (von denen jede aus einer Retorte führt), in die auf dem Ofen angebrachte Vorlage (Hydraulik) gehen. Hier sammeln sich die am leichtesten kondensirbaren Produkte, während die übrigen Gase und Dämpfe in das Rohr G treten. Eine Anzahl solcher Rohre, die von den verschiedenen Oefen führen, stehen mit einander in Verbindung. In denselben werden die Gase und Dämpfe durch die Berührung mit den kälteren Röhrenwandungen weiter abgekühlt und neue Mengen von weniger flüchtigen Substanzen kondensirt. Aus den Röhren G und n fliessen die kondensirten Produkte durch die Röhren ii in die gemauerten Rinnen gg. Diese Rinnen enthalten stets Wasser, in welches die Röhren ii tauchen, wodurch ein hydraulischer Verschluss hergestellt ist, der kein Gas nach aussen entweichen lässt. Zur vollständigen Abkühlung wird das Gas durch einen Kondensator, der entweder aus einer Reihe von vertikalen Röhren (die von der umgebenden Luft gekühlt werden) oder, wie in Fig. 94 abgebildet, aus einem Metallkasten (B) besteht, in welchem eine grosse Anzahl vertikaler von Wasser durchflossener Röhren angebracht ist. Das Gas tritt durch n ein und verlässt den Kondensator durch das Rohr r. In dem Zustande, wie es den Kondensator verlässt, enthält dasselbe hauptsächlich die folgenden Dämpfe und Gase: 1) Wasserdampf, 2) Dämpfe von kohlensaurem Ammonium, 3) Dämpfe flüssiger Kohlenwasserstoffe, 4) Schwefelwasserstoff H^2S, 5) Kohlensäuregas CO^2, 6) Kohlenoxyd CO, 7) Schwefligsäuregas SO^2; seine Hauptbestandtheile sind aber 8) Wasserstoff, 9) Methan, 10) Aethylen C^2H^4 und andere gasförmige Kohlenwasserstoffe. Die Kohlenwasserstoffe (3, 9 und 10), Wasserstoff und Kohlenoxyd sind brennbar und bilden daher nützliche Bestandtheile des Leuchtgases; dagegen sind das Kohlensäuregas, der Schwefelwasserstoff und das Schwefligsäuregas, sowie die Dämpfe des kohlensauren Ammoniums, schädliche Bestandtheile, theils weil sie nicht brennbar sind (CO^2, SO^2) und die Temperatur und Leuchtkraft der Flamme vermindern, theils (H^2 S, CS^2), weil sie beim Brennen

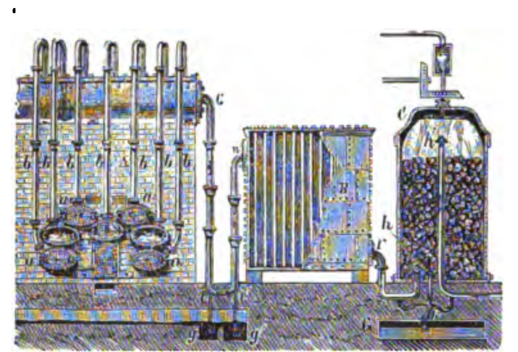


Fig. 94. Schematische Ansicht einer Gasanstalt: *aa* — Retorten, B—Condensator, C—Scrubber. 1/1500.

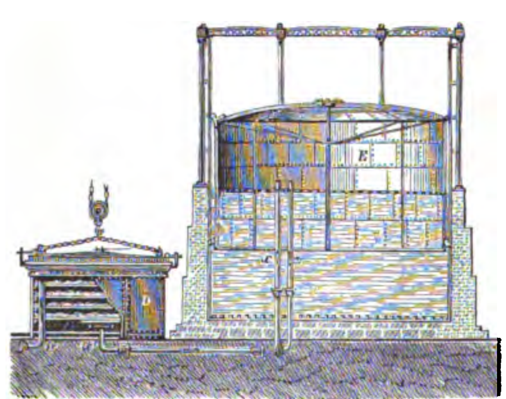


Fig. 95. D—Reinigungsapparate, mit einem Gemenge von Kalk und Eisenvitriol, *E*—Gasometer, *Z*—Rohr, welches das Gas der Stadtleitung zuführt. 1/150.

geführt hat, sich unter der Erde noch fortsetzt, so tritt Methan häufig auch in grossen Massen in Kohlengruben auf. Mit Luft gibt dieses Gas ein explosives Gemisch und da in den Bergwerken bei Lampenlicht gearbeitet werden muss, verursacht das

---

Schwefligsäuregas entwickeln, welches abgesehen von seinem unangenehmen Geruch, beim Einathmen schädlich wirkt und viele Gegenstände verdirbt. Zur Entfernung dieser Beimengungen wird das Gas durch den Scrubber genannten Cylinder C geleitet. Derselbe ist mit Kokstücken gefüllt, die fortwährend mittelst einer besondern Vorrichtung mit Wasser besprengt werden, so dass hier kohlensaures Ammon, H^2S, CO^2, SO^2, letztere Gase übrigens nicht vollkommen, entfernt werden. Behufs weiterer Reinigung wird das Gas mit Aetzkalk oder mit einer alkalischen Flüssigkeit behandelt, wobei CO^2, SO^2 und H^2S, da sie saure Eigenschaften besitzen, sich mit dem Alkali zu nicht flüchtigen Salzen, wie $CaCO^3$, $CaSO^3$ und CaS, verbinden. Der Kalk muss natürlich von Zeit zu Zeit erneuert werden, da seine Absorptionsfähigkeit mit der Bildung dieser Verbindungen abnimmt. Noch besser wirkt ein Gemenge von Kalk mit Eisenvitriol $FeSO^4$, das mit $Ca(OH)^2$ Eisenoxydulhydrat $Fe(HO)^2$ und Gyps $CaSO^4$ gibt. Das Eisenoxydul, welches zum Theil in Eisenoxyd übergeht, absorbirt H^2S unter Bildung von FeS und H^2O, der Gyps hält die letzten Spuren Ammoniak zurück, während der überschüssige Kalk CO^2 und SO^2 bindet. Das Gemenge von Kalk und Eisenvitriol mit Sägespänen wird in dem Reinigungsapparat D (Fig. 95) auf Sieben ausgebreitet. Es muss noch bemerkt werden, dass bei der Leuchtgasbereitung das Gas aus den Retorten gesaugt werden muss, einerseits um ein längeres Verbleiben der Destillationsprodukte in den Retorten zu vermeiden, was eine weitere Zersetzung der Kohlenwasserstoffe in Kohle und Wasserstoff bewirken würde, andererseits, damit kein bedeutender Druck in den Apparaten entstehe, welcher bei der Unmöglichkeit eine komplizirte Reihe von Apparaten vollkommen luftdicht zu erhalten, grosse Verluste an Gas mit sich bringen würde. Zu diesem Zweck werden besondere Saugpumpen (Exhaustoren, auf unseren Figuren nicht abgebildet) eingeschaltet, die in der Weise regulirt werden, dass gerade die Menge Gas, welche in den Retorten entsteht, aus denselben ausgepumpt wird. Das gereinigte Gas gelangt durch das Rohr x in den Gasometer oder Gasholder E, welcher eine in einem Wasserbassin schwimmende Glocke aus Eisenblech darstellt. Das im Gasometer angesammelte Gas wird durch die Röhrenleitung, welche mit dem Rohr Z in Verbindung steht, den Konsumenten zugeführt. Der Druck, unter welchem das Gas die Röhrenleitung passirt und in den Brennern ausströmt, wird durch das Gewicht der Gasometerglocke bestimmt. 100 Kilo Kohle geben annähernd 20 — 30 Cubikmeter Gas, dessen Dichte 4—9 mal grösser ist, als die des Wasserstoffs. Ein Cubikmeter (1000 Liter) Wasserstoff wiegt etwa 87 Gramm, folglich geben 100 Kilo Kohle etwa 18 Kilo oder $^1/_6$ ihres Gewichtes Leuchtgas. Das Leuchtgas ist manchmal leichter, als Methan (wenn es viel Wasserstoff enthält), manchmal schwerer, als dieses Gas (wenn es reich an schweren Kohlenwasserstoffen ist). Aethylen C^2H^4 ist 14 mal und Benzoldampf 39-mal schwerer, als Wasserstoff; das Leuchtgas enthält aber unter Umständen bis zu 15 Volumprozenten solcher Gase und Dämpfe. Je mehr Aethylen und ähnlicher schwerer Kohlenwasserstoffe das Leuchtgas enthält, mit desto stärker leuchtender Flamme verbrennt es und desto mehr Kohlepartikel scheidet es dabei aus. Gewöhnlich enthält Leuchtgas 35—60 Volumprozente Methan, 50—30 Wasserstoff, 3—5 Kohlenoxyd, 2—10 schwerer Kohlenwasserstoffe und 3—10 Stickstoff. — Holz liefert ein ähnliches Gas und in nahezu gleicher Menge, nur enthält dieses Gas mehr Kohlensäure und Dämpfe wässeriger und theeriger Flüsssigkeiten, dagegen ist es frei von Schwefelverbindungen. Harze, Oele, Naphta und ähnl. Materialien liefern vorzügliches, mit leuchtender Flamme brennendes Gas in bedeutender Menge. In einem gewöhnlichen Gasbrenner, dessen Flamme eine Lichtstärke von 8—10 Kerzen besitzt, ver-

Auftreten dieses Gasgemisches die gefährlichsten Explosionen [32]) (schlagende Wetter). Um diese Gefahr zu verhüten, bedient man

brennen in einer Stunde 5—6 Cubikfuss Steinkohlengas und nur 1 Cubikfuss Naphtagas. 1 Kilogr. Naptha gibt etwa 1 Cubikmeter Gas. Die Bildung von brennbarem Gas beim Glühen von Steinkohle wurde im Anfange des vorigen Jahrhunderts entdeckt, aber erst zu Ende desselben Jahrhunderts schlugen Lebon in Frankreich und Murdoch in England die praktische Verwendung dieses Gases vor. Murdoch gründete mit dem berühmten Watt 1805 die erste Gasanstalt in England.

Es sei noch bemerkt, dass auf eine Lichtstärke der stündliche Verbrauch von gewöhnlichem Steinkohlengas 7 g., Naphtagas etwa $1^1/_2$ g, Mineralöl in Lampen 4 g, Stearin Wachs, Paraffin etwa 6—9 g und Talg etwa 13 g beträgt.

Fig. 96. Löthrohr. Durch *a* wird Luft eingeblasen, durch die Platinspitze *h* tritt sie in die Flamme. Die Trommel *cd* verbindet die Röhre *ab* und *fg*. $^1/_4$.

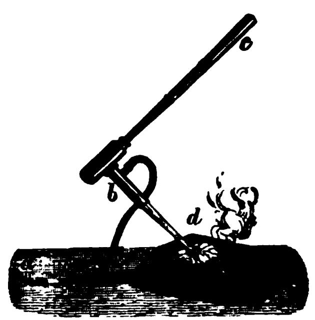


Fig. 97. Gaslöthrohr, in welchem durch *ab* Gas zugeführt und durch *c* Luft eingeblasen wird. $^1/_8$.

In der Praxis dient das Leuchtgas nicht nur zur Beleuchtung (Elektrizität und Mineralöl kommen billiger zu stehen), sondern auch zur Verrichtung von mechanischer Arbeit in Gasmotoren (S. 195); solche Motoren verbrauchen pro Pferdekraft stündlich etwa einen halben Cubikmeter Gas. In Laboratorien findet das Leuchtgas die ausgedehnteste Anwendung als Heizmaterial. Auf S. 14 ist der in Laboratorien gewöhnlich benutzte Gasbrenner von Bunsen abgebildet. Soll die Hitze konzentrirt werden, so wendet man z. B. ein gewöhnliches Löthrohr an, desen Ende h in die Flamme gehalten, während durch a Luft eingeblasen wird (Fig 96), oder man leitet Gas in das Löthrohr (durch ab Fig. 97). Wenn aber zum Glühen von Tiegeln oder zum Schmelzen von Glas eine grosse, heisse, nicht leuchtende Flamme nöthig ist, so benutzt man das Fig. 98 abgebildete Gasgebläse. Hohe Temperaturen, welche sowohl in Laboratorien. als bei technischen Prozessen oft nothwendig sind, werden am leichtesten unter Benutzung von gasförmigem Heizmaterial erreicht (Leuchtgas, Generatorgas, Wassergas S. Kap IX), da Gase ohne Luftüberschuss vollständig verbrannt werden können. Offenbar muss aber, um hohe Hitzegrade zu erzielen, dafür Sorge getragen werden, dass der Wärmeverlust durch Strahlung möglichst vermindert werde.

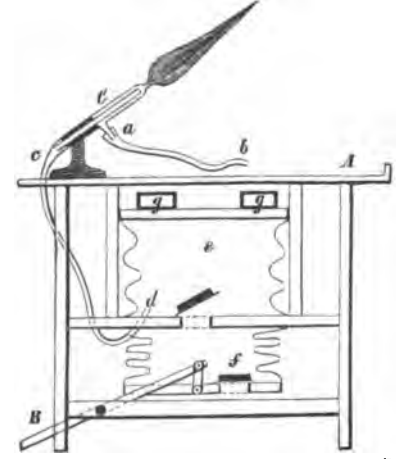


Fig. 98. Gebläsetisch *AB* mit Gaslampe *C*. Das Gas tritt in die Lampe durch das Rohr *ab*, die Luft durch das Rohr *cd* aus dem Blasebalg *ef*, der durch das Pedal *B* und das Gewicht *g* in Bewegung gesetzt wird. $^1/_{15}$.

32) Das Gas, welches in Kohlengruben auftritt, enthält viel Stickstoff, theilweise CO^2

sich der von Davy konstruirten und nach ihm benannten *Sicherheitslampe*, welche auf der Beobachtung beruht, dass beim Einführen eines Drahtnetzes in eine Flamme letzterer so viel Wärme entzogen wird, dass hinter dem Netze die Verbrennung sich nicht fortsetzt (die unverbrannten Dämpfe, welche durch das Netz gehen, lassen sich entzünden). In der Sicherheitslampe (Fig. 99) kommt die Flamme nur durch ein Drahtnetz, das sich über dem Glascylinder befindet, mit der äusseren Luft in Berührung [33]).



Fig. 99. Davy's Sicherheitslampe. 1/6.

In manchen Gegenden, besonders da, wo Naphta gefunden wird, entströmt das Sumpfgas in grossen Mengen dem Boden, z. B. bei Baku, wo sich ein alter Tempel der Feueranbeter befindet, in Pennsylvanien, wo dieses Gas als Leucht- und Brennmaterial benutzt wird [34]).

Ziemlich reines Methan [35]) erhält man beim Glühen eines Gemenges von essigsaurem Salz mit einem Alkali. Die Essigsäure $C^2H^4O^2$ zersetzt sich in der Hitze in Methan und Kohlensäure: $C^2H^4O^2 = CH^4 + CO^2$, das Alkali, z. B. NaHO, verbindet sich mit der entstehenden Kohlensäure zu kohlensaurem Salz Na^2CO^3, so dass nur Sumpfgas entweicht:

$$C^2H^3NaO^2 + NaHO = Na^2CO^3 + CH^4.$$

Das Methan ist ein schwer verflüssigbares, in Wasser fast unlösliches, geruch- und geschmackloses Gas. Von den chemischen Eigenschaften desselben ist seine Unfähigkeit sich mit anderen Stoffen zu vereinigen von grösstem Interesse, da andere Kohlenwasserstoffe, welche weniger Wasserstoff enthalten, als der Formel C^nH^{2n+2}

und CH^4. Den besten Schutz gegen Explosionen gewährt eine gute Ventilation (Kap. I). Am zweckmässigsten ist es die Kohlenbergwerke mit elektrischen Lampen zu beleuchten, wie dies schon an manchen Orten geschieht.

33) Davy's Sicherheitslampe, welche in Kohlengruben und anderen Bergwerken, in denen brennbare Gase zu Tage treten, benutzt wird, besteht aus einer Oellampe, deren Flamme in einem fest aufgeschraubten Cylinder von dickem Glas (Fig. 99 c) sich befindet. Ueber diesem Cylinder ist ein Metallcylinder (n) und ein Cylinder aus Drahtnetz *m* befestigt, durch welches die Verbrennungsprodukte und die von aussen zuströmende Luft hindurchgehen; letztere gelangt durch den Zwischenraum zwischen *n* und *m* zur Flamme. Zur Vermeidung von unvorsichtigem Oeffnen ist die Lampe so konstruirt, dass sie nicht geöffnet werden kann, ohne dass die Flamme ausgelöscht wird.

34) In Pennsylvanien (jenseits der Alleghanies) haben viele zur Gewinnung von Naphta angelegte Bohrlöcher nur Gas geliefert. Dieses Gas wird aber in Metallröhren auf Hunderte von Kilometern fortgeführt und als Brennmaterial, besonders in metallurgischen Prozessen utilisirt.

35) Am reinsten wird das Methan erhalten, wenn man die flüssige Zinkmethyl genannte Verbindung $Zn(CH^3)^2$ mit Wasser zersetzt. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$Zn\,(CH^3)^2 + 2HOH = Zn\,(OH)^2 + 2CH^3H.$$

entspricht, mit Wasserstoff, Chlor, einigen Säuren und and. in Verbindung treten können.

Das Sumpfgas ist die einzige Wasserstoffverbindung des Kohlenstoffs, welche ein Atom Kohlenstoff in der Molekel enthält[36]), ebenso wie das Wasser ein Atom Sauerstoff, das Ammoniak ein Atom Stickstoff enthält; daher müssen die verschiedenartigen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff von diesem einfachsten Kohlenwasserstoff abgeleitet werden. Vergleichen wir die Molekeln (also gleiche Volume) folgender Körper:

$$HH;\ OH^2;\ NH^3;\ CH^4;$$
$$HCl;\ SH^2;\ PH^3;\ SiH^4;$$

so sehen wir, dass H und Cl einwerthig, O und S zweiwerthig, N und P dreiwerthig, C und Si vierwerthig sind. Wenn die Bildung des Wasserstoffhyperoxydes nach dem Substitutionsgesetz als die Vereinigung von zwei Wasserresten (OH)(OH) betrachtet werden kann, so müssen auf dieselbe Weise auch alle Kohlenwasserstoffe sich aus der einfachsten Verbindung dieser Art, dem Methan CH^4, ableiten lassen. Die Bildung zusammengesetzterer Molekeln aus den Molekeln des Methans lässt sich erklären, wenn angenommen wird, dass die Kohlenstoffatome die Fähigkeit besitzen, sich mit einander zu verbinden. Es hat sich nun beim eingehendsten Studium dieses Gegenstandes ergeben, dass sehr Vieles von dem, was nach dem Substitutionsgesetz vorausgesehen werden konnte, sich thatsächlich vollkommen bestätigte und in der zu erwartenden Weise verlief. Es soll dieser Gegenstand, obwohl die Kohlenstoffverbindungen ihrer ausserordentlich grossen Anzahl wegen, einem besonderen Gebiete der Chemie — der organischen — zugetheilt werden, an dieser Stelle wenigstens in seinen Hauptzügen betrachtet werden, da er das am vollkommensten ausgearbeitete Beispiel der Anwendung des Substitutionsgesetzes bietet.

Nach dem genannten Gesetz, lässt die Molekel des Methans CH^4 folgende vier Arten von Substitution erwarten. 1) Die *Methylirung*, wobei an Stelle eines Wasserstoffatoms H der äquivalente Methanrest, das Methyl CH^3, tritt. In CH^4 ist das Methyl mit H verbunden, kann also diesen letzteren ersetzen, wie (OH), welches mit H Wasser bildet, auch H ersetzt. 2) Die *Methylenirung* oder Ersetzung von H^2 durch CH^2, das Methylen, da CH^4 sich in CH^2 und H^2 theilen lässt. 3) Die *Acetylenirung* oder Ersetzung von H^3 durch CH. 4) Die *Carbonirung* oder Ersetzung von H^4 durch C.

Durch diese vier Arten von Substitution lassen sich alle wichtigsten in Bezug auf die Kohlenwasserstoffe bekannten Thatsachen erklären. So z. B. ergibt sich daraus *das Gesetz der paaren Atom-*

36) Das Methylen CH^2 existirt nicht; bei allen Versuchen zur Darstellung desselben (z. B. durch Entziehen von X^2 aus CH^2X^2) bildeten sich C^2H^4, C^3H^6 u. s. w., d. h. es fand Polymerisation statt.



zahlen, nach welchem bei allen vier erwähnten Arten der Substitution stets eine paare Anzahl von Wasserstoffatomen in die Verbindung eintreten oder ausgeschieden werden muss. Da nämlich in CH^4 gleichfalls eine paare Anzahl von Wasserstoffatomen enthalten ist, so muss offenbar auch nach beliebig vielen Substitutionen die Anzahl der Wasserstoffatome in der Molekel eine paare bleiben. Wird H durch CH^3 ersetzt, so nimmt die Wasserstoffmenge um H^2 zu, beim Ersatz von H^2 durch CH^2 bleibt die Zahl der Wasserstoffatome unverändert; tritt beim Acetyleniren CH an die Stelle von H^3, so nimmt der Wasserstoffgehalt um H^2 ab und beim Carboniren treten vier Wasserstoffatome aus. — Das *Gesetz der Grenze* lässt sich ebenso als Folge des Substitutionsgesetzes ableiten, denn die eingeführte Wasserstoffmenge ist bei der Methylirung am grössten, wobei in die Molekel jedesmal CH^2 eingeführt wird; wie viel mal also CH^4 auch der Methylirung unterworfen werden mag, sagen wir (n—1) mal, immer wird man $CH^4(n-1)(CH^2)$ oder C^nH^{2n+2} als allgemeine Formel der höchsten Verbindungsstufe des Kohlenstoffs mit Wasserstoff erhalten. *Ungesättigte Kohlenwasserstoffe*, die weniger Wasserstoff enthalten, entstehen offenbar nur dann, wenn die Substitution im Methan nach einer der drei übrigen Arten — der Methylenirung, Acetylenirung oder Carbonirung — erfolgt. Bei einmaliger Methylirung gibt das Methan CH^4 den Grenzkohlenwasserstoff [37]) CH^3CH^3 — das **Aethan.** Durch einmalige direkte Methylenirung entsteht aus CH^4 das **Aethylen** CH^2CH^2, durch Acetylenirung das **Acetylen** CHCH. Auf diese Weise entstehen die drei *überhaupt möglichen* Kohlenwasserstoffe mit zwei Kohlenstoffatomen in der Molekel: Aethan C^2H^6, Aethylen C^2H^4 und Acetylen C^2H^2. Diese können aber nach dem Substitutionsgesetz wiederum selbst der Substitution unterliegen, also der Methylirung, Methylenirung, Acetylenirung und sogar der Carbonirung (da beim Ersatz von H^4 durch C in der Molekel C^2H^6 noch Wasserstoff zurückbleibt). Setzt man die Sub-

---

37) Obgleich die Darstellungsmethoden und die Reaktionen der Kohlenwasserstoffe hier nicht beschrieben werden können und in die organische Chemie gehören, wollen wir an einem Beispiele den Mechanismus der Umwandlungen zeigen, welche zur Anhäufung von Kohlenstoffatomen in den Molekeln der Verbindungen dieses Elementes führen. Aus Methan CH^4 kann man durch Substitution von Wasserstoff durch Chlor oder Jod die Körper CH^3Cl, CH^3J erhalten, andererseits kann der Wasserstoff des Methans durch Metalle wie Natrium ersetzt werden: CH^3Na. Solche Substitutionsprodukte, welche für die Kohlenwasserstoffe besonders charakteristisch sind, dienen zur Darstellung von zusammengesetzteren Kohlenwasserstoffen aus einfacheren. Lässt man die beiden angeführten Substitutionsprodukte des Methans (Halogenderivat und metallorganische Verbindung) auf einander einwirken, so vereinigt sich das Halogen mit dem Natrium zu einer höchst beständigen Verbindung — dem Chlornatrium oder gewöhnlichen Kochsalz — während die Kohlenwasserstoffgruppen, die mit den beiden Elementen verbunden waren, unter einander in Verbindung treten: $CH^3Cl + CH^3Na = NaCl + C^2H^6$. Diese Reaktion ist das einfachste



stitution fort, so gelangt man zu neuen Reihen gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit stets zunehmendem Kohlenstoffgehalt in der Molekel und, wenn Acetylenirung und Carbonirung stattfinden, mit beständig abnehmendem Wasserstoffgehalt. *Das Substitutionsgesetz lässt also* nicht nur die Grenze C^nH^{2n+2} *voraussehen*, sondern auch die *unbegrenzte Anzahl der ungesättigten Kohlenwasserstoffe* C^nH^{2n}, C^nH^{2n-2}... $C^nH^{2(n-m)}$, wo *m* von *0* bis zu *n*—1 ansteigt [38]) und für *n* bis jetzt keine Grenze bekannt ist.

Aus dem Gesagten ergibt sich nicht nur die Existenz einer grossen Anzahl von polymeren, nur durch das Molekulargewicht sich unterscheidenden Kohlenwasserstoffen, sondern auch die Möglichkeit von Isomeriefällen, bei gleichem Molekulargewichte. Schon in der ersten homologen Reihe der ungesättigten Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n} zeigt sich die bei diesen Verbindungen so häufige Polymerisation; denn alle Glieder der genannten Reihe: C^2H^4, C^3H^6, C^4H^8.. $C^{30}H^{60}$ haben dieselbe elementare Zusammensetzung, deren einfachster Ausdruck CH^2 ist, aber ein verschiedenes Molekulargewicht (Kap. VII, S. 343). Die Unterschiede in den Dampfdichten, Siedepunkten und Erstarrungstemperaturen, die in Reaktionen eintretenden Mengen [39]) und die Entstehungsarten [40]) dieser Kohlenwasserstoffe stehen mit dem Begriffe der Polymerie in so vollkommenem Einklange, dass diese homologe Reihe immer der schönste Beweis für die Richtigkeit unserer Vorstellungen von der Polymerie und dem Molekulargewicht bleiben wird. Aehnliche Fälle sind auch bei anderen Kohlenwasserstoffen bekannt; so entsprechen der einfachsten [41]) Zusammensetzung

---

Beispiel der Bildung eines zusammengesetzten Kohlenwasserstoffs durch Vereinigung nach Resten. Die Reaktion wird durch die Fähigkeit des Chlors und des Natriums sich mit einander zu verbinden, bestimmt.

38) Wenn m = n — 1 ist, so erhalten wir die Reihe C^nH^2. Das unterste Glied der Reihe ist das Acetylen C^2H^2; mit C^3 können zwei Kohlenwasserstoffe C^3H^2 existiren (beide von ringförmiger Struktur). CHCCH und CCH^2C Keiner derselben ist bekannt. Von den Kohlenwasserstoffen C^4H^2 ist nur einer CHCCCH, Baeyer's Diacetylen, ein explosives, unbeständiges Gas, dargestellt worden. Andere Glieder der Reihe C^nH^2 liessen sich bis jetzt nicht darstellen.

39) Eine Molekel Aethylen C^2H^4, Amylen C^5H^{10} und überhaupt C^nH^{2n} verbindet sich z. B. mit Br^2, HJ, H^2SO^4, die in Reaktion tretenden Mengen sind also proportional dem Molekulargewicht, der Dampfdichte (S.43) und der Zahl n.

40) Aethylen C^2H^4 entsteht z. B. aus Aethylalkohol $C^2H^5(OH)$, unter Ausscheidung einer Wassermolekel, wie Amylen C^5H^{10} aus Amylalkohol $C^5H^{11}(OH)$ oder überhaupt C^nH^{2n} aus $C^nH^{2n+1}(OH)$.

41) Das Acetylen und seine Polymeren haben die empirische Zusammensetzung CH, das Aethylen und seine Homologen (und Polymeren) CH^2, das Aethan CH^3, das Methan CH^4. Diese Reihe ist ein schönes Beispiel der multiplen Proportionen, aber das Verhältniss der Zahl der Kohlenstoffatome zur Zahl der Wasserstoffatome in den gegenwärtig bekannten Kohlenwasserstoffen ist ein so wechselndes, dass es scheinen könnte, die Zusammensetzung dieser Körper stehe im Widerspruch mit Dalton's Gesetz. In der That, die quantitative Zusammensetzung von $C^{30}H^{62}$ und $C^{30}H^{60}$ z. B.



CH, ausser dem Acetylen C^2H^2, das Benzol C^6H^6 und das Styrol C^8H^8. Benzol siedet bei 81°, Styrol bei 144°; das spezifische Gewicht des ersteren ist 0,899, das des letzteren 0,925 bei 0°; auch hier findet also bei zunehmender Polymerisation Erhöhung der Siedetemperatur und Zunahme des spezifischen Gewichtes statt, wie es entsprechend der Vergrösserung des Molekulargewichtes zu erwarten ist.

Isomerie im engeren Sinne, d. h. Verschiedenheit der Eigenschaften bei gleicher Zusammensetzung und gleichem Molekulargewicht, wird bei den Kohlenwasserstoffen (und ihren Abkömmlingen) in überaus zahlreichen Fällen angetroffen, die für das Verständniss der Molekularstruktur besonders wichtig sind. Aber auch diese Fälle lassen sich wie die Polymeren auf Grund der oben erörterten Begriffe, welche die Prinzipien der Konstitution der Kohlenwasserstoffverbindungen [42]) umfassen, voraussehen. Nach dem Substitutionsgesetze z. B. sind für die Grenzkohlenwasserstoffe C^2H^6 und C^3H^8 keine Isomeriefälle möglich, denn ersterer entsteht aus CH^4 durch

---

zeigt so geringe Unterschiede im Gehalt an C und H, dass die Differenzen innerhalb der Fehlergrenzen unserer analytischen Methoden liegen; trotzdem lassen sich diese Körper durch ihre Eigenschaften und Reaktionen unzweifelhaft unterscheiden. Ohne Dalton's Entdeckung wäre die Chemie nicht zu ihrer heutigen Entwickelung gelangt, aber Dalton's Gesetz allein ist nicht im Stande alles das zu umfassen, was nach dem Gesetz von Avogadro-Gerhardt klar verstanden und untrüglich vorausgesehen werden kann.

42) Die Vorstellung von der Konstitution der Kohlenwasserstoffverbindungen, d. h. von der gegenseitigen Bindung der Atome und ihrem Verhältniss zu einander in den Molekeln, beschränkte sich lange Zeit auf die Annahme zusammengesetzter Radikale (z. B. Aethyl C^2H^5, Methyl CH^3, Phenyl C^6H^5 u. s. w.) in diesen Verbindungen; später, seit den 40-er Jahren, wurden die Substitutionserscheinungen studirt und das Verhältniss der Substitutionsprodukte zu den ursprünglichen Körpern (Kernen oder Typen) klar gelegt; erst seit den 60-er Jahren, nachdem einerseits Gerhardt's Begriff der Molekeln angenommen worden war und andererseits das zum Verständniss der Umwandlungen der einfachsten Kohlenstoffverbindungen nöthige Material sich angesammelt hatte, tauchte die Vorstellung auf, dass die Kohlenstoffatome in den zusammengesetzten Kohlenstoffverbindungen sich gegenseitig binden. Diese gegenseitige Bindung der Kohlenstoffatome brachten Kekulé und Butlerow in der Weise zum Ausdruck, dass sie den Kohlenstoff als vierwerthiges Element betrachteten. Obgleich die Ansichten dieser beiden Forscher in Einzelheiten sowol von einander, als von den in diesem Buche dargelegten abweichen, steht doch das Wesentliche ihrer Lehren, nämlich die Erklärung der Isomerie und der gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffatome unangefochten da. Seit den 70-er Jahren ist aber in dem Bestreben, die wirkliche räumliche Lagerung der Atome in den Molekeln zu erfassen, eine neue Richtung hervorgetreten, welche von Jahr zu Jahr an Bedeutung gewinnt und für die chemische Mechanik überaus wichtige Resultate verspricht. Diese Richtung wird von Lebel (1874), Van't Hoff (1874) und Wislicenus (1887) vertreten in ihren Versuchen gewisse Isomeriefälle, z. B. die Konstitution von Isomeren, welche sich durch ihre optische Aktivität unterscheiden, zu erklären. Die bis jetzt auf diesem Gebiete erreichten Resultate sind noch zu unvollständig, um hier Platz finden zu können.



Ersatz von H durch Methyl und da anzunehmen ist, dass alle Wasserstoffatome der Methanmolekel in ein und demselben Verhältniss zum Kohlenstoff stehen[43]), so muss man immer dasselbe Aethan CH^3CH^3 erhalten, gleichgiltig, welches der Wasserstoffatome durch Methyl ersetzt wird. Im Aethan stehen ebenfalls alle Wasserstoffatome in ein und demselben Verhältniss zum Kohlenstoff und es entsteht daher durch Methylirung desselben nur ein Propan $CH^3CH^2CH^3$. Dagegen können zwei Butane C^4H^{10} existiren: in dem einen muss das neu eintretende Methyl ein Wasserstoffatom in einem der Methyle des Propans ersetzen: $CH^3CH^2CH^2CH^3$, in dem anderen CH^3 an die Stelle von H in der Gruppe CH^2 treten: $CH^3CHCH^3CH^3$. Diesen letzteren Fall kann man auch als Substitution dreier Wasserstoffatome des Methans durch Methylgruppen betrachten. Geht man weiter, so wird offenbar die Zahl der möglichen Isomeren immer grösser. Wir beschränken uns aber auf die einfachsten Fälle, welche genügen, um die Möglichkeit von Isomeriefällen und die Uebereinstimmung der durch die Theorie vorausgesehenen Fälle mit den beobachteten zu zeigen. Es existirt offenbar nur ein Aethylen C^2H^4 oder CH^2CH^2. Kohlenwasserstoffe von der Formel C^3H^6 sind dagegen zwei möglich, die auch in Wirklichkeit existiren: Propylen und Trimethylen. Ersteres ist Aethylen CH^2CH^2, in welchem ein Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt ist: $CH^2CH\,CH^3$; letzteres — Aethan CH^3CH^3, in welchem an Stelle zweier Wasserstoffatome in den beiden Methylgruppen Methylen getreten ist $\overset{CH^2CH^2}{CH^2}$, so dass das substituirende Methylen mit den beiden Kohlenstoffatomen des Aethans in Verbindung steht[44]). Offenbar ist die Ursache der Isomerie einerseits in der verschiedenen Anzahl von Wasserstoffatomen an den einzelnen Kohlenstoffatomen, andererseits in der verschiedenen Bindung der Kohlenstoffatome mit einander zu suchen. Im Propylen

43) Direkte Versuche ergeben, dass, auf welche Weise auch immer die Substitution ausgeführt sein möge, man stets dasselbe CH^3X ($X = Cl$, OH u. s. w.) erhalten wird. Wenn z. B. in CX^4 drei Atome X durch Wasserstoff ersetzt werden, oder in CH^4 unter den verschiedensten Bedingungen ein X an Stelle von H tritt, oder endlich durch Zersetzung zusammengesetzter Verbindungen CH^3X erhalten wird, entsteht immer ein und dasselbe Produkt. Dies wurde in den 60-er Jahren durch zahlreiche Versuche festgestellt und bildet die Grundlage unserer Vorstellungen von der Konstitution der Kohlenwasserstoffverbindungen. Wenn in CH^4 die H-Atome nicht indentisch wären (wie in $CH^3CH^2CH^3$ oder CH^3CH^2X), so müssten ebenso viele Isomeren CH^3X existiren, als Unterschiede zwischen den Wasserstoffatomen in CH^4 bestehen. Die nähere Begründung des hier Angeführten gehört in die organische Chemie.

44) Die ringförmige Bindung von Kohlenstoffatomen wurde zuerst von Kekulé zur Erklärung der Struktur und der Isomerien der aromatischen Verbindungen oder der Derivate des Benzols C^6H^6 (Anm. 26) angenommen. Obgleich die Ursachen der Isomerie dieser Derivate noch nicht als definitiv festgestellt zu betrachten sind, unterliegt es jetztschon keinem Zweifel, dass die ringförmige Bindung thatsächlich existirt und den Verbindungen einen eigenthümlichen Charakter verleiht.



wird eine kettenförmige, im Trimethylen eine ringförmige Bindung angenommen. Selbstverständlich wird auch hier in dem Maasse wie die Anzahl von Kohlenstoffatomen zunimmt, die Zahl der vorauszusehenden und thatsächlich beobachteten Isomeren immer grösser. Wenn aber, ausser der Substitution von Wasserstoff durch den einen oder anderen der vier Methanreste, ein Theil desselben noch durch andere Gruppen oder Elemente X, Y... ersetzt wird, so muss die Zahl der Isomeren zunehmen und zwar in sehr bedeutendem Grade. So z. B. sind für die Derivate des Aethans beim Ersetzen zweier Wasserstoffatome durch X^2 schon zwei Isomeren möglich: ein Aethylenderivat CH^2XCH^2X und ein Aethylidenderivat CH^3CHX^2, z. B. Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid. Da ferner an Stelle eines Wasserstoffatoms nicht nur Metalle, sondern Cl, Br, J, (OH)—der Wasserrest, (NH^2)—der Ammoniakrest, (NO^2)—der Salpetersäurerest u. s. w., an Stelle zweier Wasserstoffatome — O, NH, S u. s. w., treten können, so wird es begreiflich, dass die Zahl der Isomeriefälle häufig eine überaus grosse werden kann. Die Methoden der Unterscheidung der einzelnen Isomeren von einander, die Reaktionen ihrer Entstehung und ihres Ueberganges in einander u. s. w., alles dies kann, wie auch die Beschreibung der bekannten Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge, in diesem Werke nicht Platz finden, denn es gehört in die sogen. **organische Chemie.** Ein weites Gebiet umfassend und mit grösster Vollkommenheit ausgearbeitet, reich an beobachteten Erscheinungen und an streng durchführbaren Verallgemeinungen, ist dieser Theil unserer Wissenschaft in eine besondere Disziplin abgesondert worden und zwar desswegen, weil die Kohlenwasserstoffgruppen Umwandlungen erleiden, die in so grosser Anzahl keines der andern Elemente und ihrer Wasserstoffverbindungen aufweist. Für unseren Zweck genügt es zu zeigen, dass, trotz ihrer so grossen Mannigfaltigkeit, die Kohlenwasserstoffe und deren Abkömmlinge [45]) alle

45) Von den stickstofffreien, aber sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen sind folgende die bekanntesten: 1) *Alkohole*: Kohlenwasserstoffe, in denen Wasserstoff durch Hydroxyl (OH) ersetzt ist. Der einfachste ist der Methylalkohol oder Holzgeist $CH^3(OH)$, der bei der trocknen Destillation des Holzes gewonnen wird Dem Aethan C^2H^6 entsprechen Aethylalkohol oder Weingeist $C^2H^5(OH)$ und *Glykol* $C^2H^4(OH)^2$, dem Propan C^3H^8: normaler Propylalkohol $CH^3CH^2CH^2(OH)$ und sekundärer oder Isopropylalkohol $CH^3CH(OH)CH^3$, Propylenglykol $C^3H^6(OH)^2$ und *Glycerin* $C^3H^5(OH)^3$, dessen Verbindungen mit organischen Säuren die Fette bilden. Alle Alkohole geben mit Säuren unter Austritt von Wasser zusammengesetzte Aether oder *Ester*, analog der Bildung von Salzen aus Alkalien. 2) *Aldehyde* sind Alkohole, denen Wasserstoff entzogen worden ist: dem Weingeist entspricht z. B. das Aldehyd C^2H^4O. 3) *Organische Säuren* werden am einfachsten als Kohlenwasserstoffe aufgefasst, in denen Wasserstoff durch Carboxyl (CHO^2) ersetzt ist (s. nächstes Kapitel). Es gibt ferner eine Menge von Uebergangsverbindungen z. B. Aldehyd-Alkohole, Alkoholsäuren (Oxysäuren) u. s. w. Oxysäuren z. B. sind Kohlenwasserstoffe, in denen ein Theil des Wasserstoffs durch Hydroxyl,

vom Substitutionsgesetz umfasst werden. Näheres hierüber wird der Leser in speziellen, die organische Chemie behandelnden Werken finden, hier seien nur noch in Kürze die Eigenschaften der zwei einfachsten ungesättigten Kohlenwasserstoffe — des Aethylens CH^2CH^2 und Acetylens CHCH, sowie die Naphta (das Erdöl) beschrieben, welche die natürliche Quelle einer Masse von Kohlenwasserstoffen bildet.

Von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Reihe C^nH^{2n} ist das niedrigste bekannte Glied C^2H^4—ein Gas, das **Aethylen** oder **oelbildende Gas.** Da dieses Gas seiner Zusammensetzung nach gleich zwei Molekeln Sumpfgas ist, aus denen zwei Molekeln Wasserstoff ausgetreten sind, so wird es begreiflich, dass beim Glühen von Methan, unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoff, Aethylen entstehen kann und auch thatsächlich entsteht, wenn auch nur in geringer Menge. Da andererseits das Aethylen beim Glühen in Kohle und Methan zerfällt: $C^2H^4 = CH^4 + C$, so wird man in allen den Fällen, wo Methan beim Glühen entsteht, gleichzeitig wenn auch geringe Mengen von Aethylen, Wasserstoff und Kohle erhalten. Je niedriger die Temperatur ist, welcher zusammengesetzte, organische Stoffe ausgesetzt werden, desto mehr Aethylen enthalten die entweichenden Gase, während bei Weissgluth alles Aethylen in Methan und Kohle zerfällt. Steinkohle, Holz und insbesondere Naphta, Harze und Fettsubstanzen geben bei der trocknen Destillation Leuchtgas, das mehr oder weniger reich an Aethylen ist.

Fast ganz frei von Beimengungen anderer Gase[46]), lässt sich Aethylen aus möglichst wasserfreiem Weingeist erhalten, wenn man denselben mit fünf Theilen konzentriter Schwefelsäure mengt und das Gemisch auf eine 100° wenig übersteigende Temperatur erhitzt. Die Schwefelsäure entzieht hierbei dem Weingeist $C^2H^5(OH)$ die Elemente des Wassers und gibt Aethylen: $C^2H^6O = H^2O + C^2H^4$. Das grössere Molekulargewicht des Aethylens im Vergleich mit dem des Methans bedingt es, dass das Aethylen relativ leicht durch Druck und Kälte (z. B. in verdampfendem flüssigem Stickoxydul) verflüssigt wird. Seine absolute Siedetemperatur ist +10°, bei 0° wird es durch 43 Atm. Durck verflüssigt; flüssiges Aethylen siedet bei -103° (bei 1 Atm.) und erstarrt bei —160°. Das Aethylengas ist farblos; es besitzt einen schwachen ätherischen Geruch,

---

ein anderer durch Carboxyl ersetzt ist; so entspricht dem Aethan C^2H^6 die Milchsäure $C^2H^4(OH)(CHO^2)$. Rechnet man noch die Halogenderivate (H ersetzt durch Cl, Br, J), die Nitroverbindungen (H durch NO^2 ersetzt), Amide, Cyanderivate, Chinone, Ketone u. s. w. hinzu, so wird nicht nur die überauss grosse Anzahl der Kohlenstoffverbindungen, sondern auch die Mannigfaltigkeit ihrer Eigenschaften, wie sie in den Pflanzen und Thieren zu Tage tritt, erklärlich.

46) Aethylenbromid $C^2H^4Br^2$ in alkoholischer Lösung mit zerkleinertem Zink schwach erhitzt, entwickelt reines Aethylen, wobei das Zink der Verbindung direkt Brom entzieht (Sabanejew).



ist in Wasser wenig löslich und löst sich etwas leichter in Weingeist und Aether (in 5 Vol. Weingeist und in 6 Vol. Aether [47]).

Als ungesättigter Kohlenwasserstoff verbindet sich das Aethylen mit einigen Körpern sehr leicht, z. B. mit Chlor, Brom, Jod, rauchender Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid. Wird Aethylengas in einem zugeschmolzenen Glassgefäss mit einer geringen Menge Schwefelsäure längere Zeit ununterbrochen geschüttelt (indem das Gefäss an einen in Bewegung befindlichen Theil einer Maschine befestigt wird), so verbindet es sich infolge der andauernden Berührung und der wiederholten Vermengung mit der Schwefelsäure allmählich zu $C^2H^4H^2SO^4$. Wenn nun die Schwefelsäure, nachdem sie das Aethylen absorbirt hat, mit Wasser verdünnt und destillirt wird, so geht zugleich mit dem Wasser auch Weingeist über, der durch die Verbindung des Aethylens mit den Elementen des Wassers entstanden ist: $C^2H^4 + H^2O = C^2H^6O$. Diese (von Berthelot beobachtete) Reaktion ist ein charakterisches Beispiel dafür, dass ein gegebener Körper, z. B. Aethylen, der durch die Zersetzung eines anderen, des Weingeistes, entsteht, auch umgekehrt diesen letzteren durch eine Vereinigungsreaktion bilden kann. Die Reaktion: $CH^3CH^2(OH) = H(OH) + CH^2CH^2$ gehört also zu den umkehrbaren. Durch Vereinigung mit verschiedenen Molekeln X^2 gibt das Aethylen gesättigte Verbindungen $C^2H^4X^2$, d. h. $CH^2X\ CH^2X$ oder CH^3CHX^2, welche dem Aethan C^2H^6 oder CH^3CH^3 entsprechen [48]).

---

47) Das Aethylen wird durch elektrische Funken, wie durch hohe Temperatur ziemlich leicht zersetzt. Das Volum des entstehenden Gases kann hierbei dasselbe bleiben, wie vor der Zersetzung, wenn das Aethylen Kohle und Methan bildet, es kann sich aber auch verdoppeln, wenn Kohle und Wasserstoff entstehen: $C^2H^4 = CH^4 + C = 2C + 2H^2$. Ein Gemisch von Aethylen und Sauerstoff explodirt mit grosser Heftigkeit; zwei Volume Aethylen brauchen zur vollständigen Verbrennung 6 Vol. Sauerstoff und es entstehen aus den 8 Vol. des Gasgemenges ebenfalls 8 Vol. Verbrennungsprodukte – Wasser und Kohlensäure: $C^2H^4 + 3O^2 = 2CO^2 + 2H^2O$. Nach der Explosion und Abkühlung der Produkte findet Kontraktion des Volums statt, da das Wasser in den flüssigen Zustand übergeht. Wenn zwei Volume Aethylengas genommen waren, findet Kontraktion um 4 Vol. statt, wie beim Methan. Dagegen ist die von Aethylen und von Methan gebildete Kohlensäuremenge verschieden: 2 Vol. CH^4 geben nur 2 Vol. CO^2, 2 Vol. C^2H^4 dagegen 4 Vol. Kohlensäure $2CO^2$.

48) Die Homologen des Aethylens C^nH^{2n} treten ebenfalls direkt in Verbindungen ein, deren Bildung aber bei den verschiedenen Gliedern der Reihe nicht mit derselben Leichtigkeit stattfindet. Die Zusammensetzung aller dieser Kohlenwasserstoffe lässt sich durch die Formel $(CH^3)^x(CH^2)^y(CH)^zC^r$ ausdrücken, wobei die Summe $x + z$ immer eine paare Zahl, ferner $x + z + r = \frac{3x + z}{2}$ und folglich $z + 2r = x$ ist. Hierdurch werden die möglichen Isomeren bestimmt. Beim Butylen C^4H^8 sind die Isomeren $(CH^3)^2(CH)^2$, $(CH^3)^2(CH^2)C$, $(CH^3)(CH^2)^2CH$ und $(CH^2)^4$ möglich.



Das **Acetylen**, $C^2H^2 = CHCH$, welches von Berthelot (1857) dargestellt wurde, ist ein Gas von unangenehmem, durchdringendem Geruch, das sich durch seine grosse Beständigkeit in der Hitze charakterisirt. Es entsteht als einziges Produkt der direkten Vereinigung von Kohlenstoff mit Wasserstoff bei den hohen Hitzegraden, welche erreicht werden, wenn ein sehr starker elektrischer Strom zwischen zwei Kohlenelektroden hindurchgeht. In dem hierbei erscheinenden leuchtenden (Voltaschen) Bogen werden von einem Pole zum anderen Kohletheilchen getragen, welche in einer Wasserstoffatmospähre sich mit dem Wasserstoff zu C^2H^2 verbinden. Das Acetylen entsteht auch aus Aethylen, wenn diesem letzeren zwei Atome Wasserstoff entzogen werden. Man erreicht dies in der Weise, dass man das Aethylen sich zuerst mit Brom zu $C^2H^2Br^2$ vereinigen lässt und dann mittelst alkoholischer Kalilauge dieser Verbindung Bromwasserstoff entzieht, wobei flüchtiges C^2H^3Br entsteht. Beim Durchleiten durch wasserfreien Weingeist, in welchem metallisches Natrium gelöst ist, oder beim Erhitzen mit starker alkoholischer Kalilauge verliert dieses Produkt noch eine Molekel Bromwasserstoff und geht in Acetylen über. Unter diesen Bedingungen (Berthelot, Ssawitsch, Mjassnikow) entzieht das Alkali der Verbindung $C^nH^{2n-1}Br$ eine Molekel Bromwasserstoff und gibt C^nH^{2n-2}. Acetylen entsteht ferner in allen den Fällen, wo organische Stoffe unter der Einwirkung von starker Hitze, z. B. durch trockne Destillation zersetzt werden. Das Leuchtgas enthält daher stets eine gewisse Menge Acetylen, dem es, wenigstens theilweise, seinen charakteristischen Geruch verdankt. Uebrigens ist das Acetylen im Leuchtgas nur in höchst unbedeutender Menge enthalten. Werden Weingeistdämpfe durch ein glühendes Rohr geleitet, so entsteht ebenfalls eine geringe Menge Acetylen. Endlich bildet sich Acetylen aus Methan und Aethan bei unvollständiger Verbrennung dieser Gase, z. B. wenn die Luftzufuhr zur Flamme ungenügend ist[49]). In jeder Flamme befinden sich unvollständig verbrannte Gase, darunter immer auch Acetylen.

Das Acetylen, welches von der Sättigungsgrenze C^nH^{2n+2} noch weiter entfernt ist, als das Aethylen, besitzt auch die Fähigkeit Verbindungen einzugehen in höherem Maasse, als dieses letztere. Es verbindet sich nicht nur mit einer oder zwei Molekeln J^2, H^2,

---

49) Man erreicht dies leicht in den Gasbrennern, welche in Laboratorien benutzt werden und in der Einleitung (S.14) beschrieben sind. In diesen Brennern wird das Gas erst in einem längeren Rohr mit Luft gemengt und beim Austritt aus diesem Rohr entzündet. Wird aber das Gas in diesem Rohre selbst entzündet, so verbrennt es infolge der Abkühlung durch die Wandungen desselben nicht vollständig und bildet Acetylen, dessen Gegenwart sich durch den Geruch kund gibt und beim Durchleiten des Gases (mittelst eines Aspirators) durch eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung nachgewiesen werden kann.



H^2SO^4, Cl^2, Br^2 u. s. w. (mit denen auch viele andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe sich verbinden), sondern auch mit Kupferchlorür CuCl, welches mit Acetylen einen rothen Niederschlag gibt. Leitet man ein Acetylen enthaltendes Gasgemisch durch eine Lösung von Kupferchlorür (oder $AgNO^3$) in wässerigem Ammoniak, so wird das Acetylen allein absorbirt und es entsteht ein rother (mit Ag ein grauer) Niederschlag, der schon durch einen Schlag heftig explodiren kann. Bei der Einwirkung von Säuren scheidet diese rothe Verbindung wieder Acetylen aus und wird daher auch zur Darstellung von reinem Acetylen benutzt. Das Acetylen und seine Homologen reagiren ferner auch mit Sublimat $HgCl^2$ (Kutscherow, Faworsky). Seines relativ hohen Kohlenstoffgehaltes wegen brennt das Acetylen mit leuchtender Flamme [50]).

Von grossem Interesse ist in vielen Beziehungen das natürliche Auftreten grosser Massen von **Naphta**, eines Gemenges verschiedener flüssiger Kohlenwasserstoffe [51]), hauptsächlich der Reihen C^nH^{2n+2} und C^nH^{2n}. In gewissen Gebirgsgegenden z. B. an den Ausläufern des Kaukasus, parallel dem Hauptgebirgszug, entströmt dem Boden eine ölige Flüssigkeit von dunkelbrauner Farbe und harzigem Geruch, die leichter als Wasser ist. Dieses unter dem Namen Naphta oder Erdöl (Petroleum) bekannte Produkt wird durch Anlegung von Brunnen und tiefen Bohrlöchern in grossen Mengen gewonnen und technisch verwandt. Die ausströmende Naphta, welche aus Bohrlöchern manchmal in Form von Fontainen auf eine grosse Höhe emporgeworfen wird [52]), ist stets von Salzwasser und brennbaren

---

50) Von den Homologen des Acetylens C^nH^{2n-2} steht ihm C^3H^4 am nächsten. Bekannt sind das Allylen CH^3CCH und das Allen CH^2CCH^2; ein Kohlenwasserstoff mit geschlossener Bindung von der Struktur $CH^2(CH)^2$ ist nicht bekannt.

51) In der amerikanischen Naphta, besonders in den flüchtigeren Theilen derselben, walten Grenzkohlenwasserstoffe vor; die Naphta von Baku enthält Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C^nH^{2n} (Lissenko, Markownikow, Beilstein), zweifellos aber auch Grenzkohlenwasserstoffe (Mendelejew). Die Struktur dieser Kohlenwasserstoffe ist nur für die niederen Homologen bekannt; trotzdem kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die Verschiedenheit der Kohlenwasserstoffe der nordamerikanischen und der kaukasischen Naptha, bei gleichen Siedetemperaturen — (nach sorgfältiger Reinigung durch wiederholte Fraktionirung, welche sehr bequem mittelst Wasserdampf und Durchleiten der destillirenden Dämpfe durch die schon kondensirten Theile der Naphta, d. h. durch Rektifikation, sich ausführen lässt) — nicht nur durch das Vorwalten von Grenzkohlenwasserstoffen in der ersteren, und von Naphtenen C^nH^{2n} in der letzteren bedingt wird, sondern auch von der verschiedenen Zusammensetzung und Struktur der entsprechenden Fraktionen abhängt. Die Produkte der Naphta von Baku enthalten mehr Kohlenstoff (daher müssen sie in entsprechend konstruirten Lampen heller brennen), und besitzen eine grössere Dichte und eine grössere innere Reibung (infolge dessen sie als Schmiermittel besser verwendet werden können), als die bei gleichen Temperaturen überdestillirenden Produkte der amerikanischen Naphta.

52) Die Entstehung von Naphta-Fontainen (wenn bei Anlegung von Bohrlöchern

Gasen (CH^4 u. a.) begleitet. Im Kaukasus auf der Halbinsel Apscheron bei Baku wird die Naphta seit den ältesten Zeiten gewonnen, ferner auch in Birmah, in Galizien am Fusse der Karpathen und insbesondere in Amerika — in Pennsylvanien und Canada. Die Naphta ist kein einheitlicher, bestimmter Kohlenwasserstoff, sondern ein Gemisch vieler Kohlenwasserstoffe, deren relative Mengen wechseln, wodurch auch die Dichte, das Aussehen und andere Eigenschaften der Naphta beeinflusst werden. Leichte Naphtasorten besitzen ein spezifisches Gewicht von annähernd 0,8, schwere Sorten bis zu 0,98; erstere stellen leicht bewegliche und relativ leicht flüchtige Flüssigkeiten dar, letztere enthalten geringere Mengen flüchtiger Kohlenwasserstoffe und sind zähflüssiger. Werden leichte Naphtasorten der Destillation unterworfen, so ändert sich die Temperatur in den Dämpfen fortwährend und steigt von 0° auf 350° und höher. Die zuerst übergehenden Theile bilden eine sehr bewegliche farblose, ätherische Flüssigkeit, aus welcher Kohlenwasserstoffe isolirt werden können, die von 0° an sieden: C^4H^{10}, C^5H^{12} (Sp. 30°), C^6H^{14} (Sp. 62°), C^7H^{16} (Sp. 90°) u. s. w. Die oberhalb 130° siedenden Theile der Naphta enthalten Kohlenwasserstoffe mit C^9, C^{10}, C^{11} u. s. w., sie bilden das allgemein benutzte Leuchtmaterial, welches unter den Namen Kerosin, Petroleum, Photogen, Photonaphtil u. s. w. bekannt ist; dieses besitzt das spezifische Gewicht 0,78 bis 0,84 und den der Naphta eigenthümlichen Geruch. Die Theile, welche aus der Naphta unter 130° überdestilliren und deren spezifisches Gewicht geringer als 0,75 ist, bilden das sogen. Benzin, Ligroin, den Petroleumäther u. s. w. und dienen zum Auflösen von Kautschuk, zum Entfernen von Flecken u. dgl. m. Die über 275°—300° siedenden und ein spezifisches Gewicht von über 0,85 besitzendem Theile der Naphta (welche nur im Wasserdampfstrome unzersetzt destilliren) bilden ein Oel [53]), das in Lampen vorzüglich

---

undurchlässige Thonschichten, welche den naphtaführenden Sand bedecken, durchbohrt werden) wird zweifellos durch den Druck der brennbaren Kohlenwasserstoffgase bedingt, welche mit der Naphta vorkommen und sich unter Druck in derselben auflösen. Solche Fontainen erreichen zuweilen eine Höhe von 100 m, wie die 1887 bei Bakubeobachtete; sie befinden sich periodisch in Thätigkeit und lassen allmählich nach, da die Gase in dem Bohrloch einen Ausweg finden und die ausströmende Naphta den Sand, welcher das Bohrloch theilweise verstopft, an die Oberfläche treibt.

53) Es ist dies das sogen. intermediäre (zwischen dem Kerosin und den Schmierölen überdestillirende) Oel oder die *Pyronaphta*. Für dieses Oel sind schon Lampen konstruirt worden, welche noch einiger Verbesserungen bedürfen; eine ausgedehnte Verwendung hat dasselbe aber noch nicht erhalten. Die amerikanische Naphta, deren Produkte in der ganzen Welt Verbreitung gefunden haben, enthält sehr wenig intermediäre Oele, die bei der Verarbeitung der amerikanischen Naphta theils in das Kerosin, theils in die Schmieröle gebracht werden; Die Produkte der Naphta von Baku dagegen, welche viel intermediäres Oel (bis 30 pCt.) liefern kann, haben noch nicht den entsprechenden Absatz auf dem Weltmarkt gefunden.

brennt und mit Vortheil das Kerosin ersetzt[54]), vor welchem es den Vorzug hat schwer entzündlich und daher nicht feuergefährlich zu sein. Bei noch höheren Temperaturen gehen Naphta-Theile über, deren spezifisches Gewicht 0,9 übersteigt; dieselben finden sich besonders reichlich in der Naphta von Baku (etwa 30 pCt.) und liefern ein vorzügliches *Schmieröl* für Maschinen. Die zurückbleibende Theermasse wird bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf (bei etwa 410°) zersetzt und liefert *Vaselin*, das zu Pomaden, Salben, Pflastern u. s. w. gebraucht wird. Alle Bestandtheile der Naphta finden auf diese Weise die verschiedensten Anwendungen und besitzen einen ausserordentlichen Werth für die Technik, während die Naphta selbst und die Rückstände ihrer Verarbeitung ein vorzügliches Heizmaterial bilden [55]).

Diese Naphta, welche in enormen Massen (bis 2700000 Tons 1887) jährlich gewonnen wird, gibt etwa 25 pCt. relativ leicht flüchtiger und daher feuergefährlicher Bestandtheile, welche das Kerosin nach amerikanischem Typus bilden; da nun durch diese Menge der Bedarf Russlands (jährlich an 325000 Tons) und die ganze Ausfuhr ins Ausland auf der transkaukasischen Eisenbahn (die allein den Transport zum Schwarzen Meer vermittelt, jährlich ebenfalls an 325000 Tons) vollkommen gedeckt werden, so kann infolge der Gewöhnung der Konsumenten an dieses Kerosin das intermediäre Oel keinen Absatz finden; daher wird dieses Oel in irgend beträchtlichem Maasstabe nicht produzirt. Wenn aber von Baku aus zum Schwarzen Meere eine Röhrenleitung für Naphta gelegt sein wird (in Amerika führen zahlreiche Röhrenleitungen die Naphta von den Oelquellen Pennsylvaniens zu den Hafenplätzen am Ozean), so werden gefahrlose Leuchtöle in grossen Massen produzirt werden und zweifellos gesicherten Absatz finden. Möglicherweise wird ein Gemenge von intermediärem Oel mit Kerosin (nach Abdestilliren des Benzins), sogen. *Bakuol* vom sp. Gew. 0,84—0,85 sich in der Praxis als das zweckmässigste Leuchtöl erweisen. Dieses Produkt, welches bei einer Entflammungstemperatur von 40°—60° viel gefahrloser ist, als das amerikanische Kerosin (Entflammungstemperatur 20°—30°), und in Lampen von ganz ähnlicher Konstruktion, wie die für amerikanisches Kerosin gebrauchten, vorzüglich brennen kann, würde den Vorzug bedeutender Wohlfeilheit besitzen, da aus der Naphta von Baku bis 60 pCt. Bakuol gewonnen werden können.

54) Die Verdrängung des gewöhnlichen Kerosins durch Pyronaphta oder Bakuol (Anm. 53), würde nicht nur die Feuersgefahr, welche die Benutzung des gewöhnlichen Kerosins mit sich bringt, vermindern, sondern auch bedeutende Vortheile in oekonomischer Hinsicht bieten. 1 Tonne Rohnaphta kommt in Amerika an der Ozeanküste jedenfalls höher als 30 Francs zu stehen und liefert bis $^2/_3$ Tonnen gewöhnliches Kerosin. In Baku kostet 1 Tonne Rohnaphta weniger als 5 Francs, an der Küste des Schwarzen Meeres nach Anlegung einer Rohrleitung wird der Preis 20 Francs nicht übersteigen, während die Ausbeute an Leuchtöl (Kerosin, Bakuol und Pyronaphta) ebenfalls an $^2/_3$ Tonnen beträgt.

55) Zum Heizen wird die Naphta in grossem Maassstabe nur in Russland angewandt, wo der Preis der Naphta und der *Rückstände* von der Kerosingewinnung ein sehr niedriger, während der Absatz der Produkte der Naphtaindustrie auf dem Weltmarkte ein begrenzter ist. Die Naphta selbst und die verschiedenen Rückstände ihrer Verarbeitung bilden ein vorzügliches rauchloses Heizmaterial, mit welchem die höchsten Temperaturen (zum Schmelzen von Stahl und Eisen) leicht erreicht werden können. Bei der Heizung von Dampfkesseln wird ein Cubikfaden trocknes

Da die Naphta sich sogar in den ältesten Schichten der silurischen Formation, einer an Organismen armen Entwickelungsperiode der Erde findet, da sie ferner aus höheren (jüngeren) in tiefere (ältere) Erdschichten nicht gelangen kann (denn sie muss im Wasser, das alle Schichten der Erdrinde durchdringt, immer aufschwimmen) und da endlich Naphtaquellen regelmässig in den Ausläufern von Gebirgen und parallel dem Hauptgebirgszuge sich finden, so erscheint die Bildung der Naphta aus organischen Resten höchst zweifelhaft [56]). Mit grösserer Wahrscheinlichkeit lässt sich annehmen, dass durch Erdspalten, die bei der Erhebung von Gebirgen entstehen, Wasser eindringt, das, wenn es mit den glühenden metallischen Massen des Erdinnern zusammentrifft, zur Bildung von Naphta führt. Das meteorische Eisen enthält bekanntlich Kohlenstoff (wie das Gusseisen); wenn nun angenommen wird, dass im Innern der Erde ein ebensolches Kohlenstoffeisen [57]) vorhanden ist, so muss

---

Holz (etwa 4000 Kilo) durch etwa 1600 Kilo guter (z. B. Donetz'scher) Steinkohle und durch 1200 Kilo Naphta ersetzt; im letzteren Falle sind Heizer überflüssig, da die Zufuhr von flüssigem Heizmaterial automatisch geschehen kann. Näheres über die amerikanische und kaukasische Naphta und ihre Verwerthung habe ich in einer Reihe spezieller Schriften veröffentlicht (D. Mendelejew: 1) Die Naphtaindustrie Pennsylvaniens und des Kaukasus, 1870; 2) Wo sollen Naphtafabriken angelegt werden? 1880; 3) Zur Naphtafrage 1883; 4) Die Naphtaindustrie in Baku, 1886 in russ. Spr.).

56) Bei der trocknen Destillation von Holz, Seealgen und ähnl. Pflanzenstoffen, sowie bei der Zersetzung von Fetten durch Hitze (in zugeschmolzenen Gefässen) bilden sich ähnliche Kohlenwasserstoffe, wie die in der Naphta enthaltenen. Daher lag es am nächsten anzunehmen, dass die Naphta aus Pflanzenresten entstanden sein müsse. Diese Hypothese setzt aber voraus, dass gleichzeitig mit der Naphta und zwar als Hauptprodukt der Zersetzung sich Kohle bilde. In Pennsylvanien und Canada findet sich aber die Naptha in der silurischen und devonischen Formation, welche keine Steinkohle enthalten und arm an Organismenresten sind. Die Steinkohlen sind aus den Pflanzenresten der Steinkohlen-, Jura- und jüngerer Formationen entstanden und zwar, wie ihre Zusammensetzung und Struktur zeigt, durch einen Zersetzungsprozess, welcher der Torfbildung analog sein muss und daher unmöglich die Bildung einer so grossen Menge flüssiger Kohlenwasserstoffe, wie wir sie in der Naphta sehen, bedingen konnte. Die Hypothese, welche die Entstehung der Naphta auf die Zersetzung des Fettes von Thieren (Adipocire, Leichenfett) zurückführt, stösst auf drei kaum zu beseitigende Widersprüche: 1) müssten aus thierischen Resten gleichzeitig bedeutende Mengen stickstoffhaltiger Substanzen entstanden sein, während die Naphta solche Substanzen nur in sehr geringer Menge enthält; 2) entspricht der relativ unbedeutende Fettgehalt der thierischen Organismen durchaus nicht der enormen Masse der bisher schon aufgefundenen Naphta; 3) bleibt die der Richtung von Gebirgsketten parallele Lage der Naphtaquellen unerklärlich. Dieser letztere Umstand, der mir in Pennsylvanien, ebenso wie im Kaukasus aufgefallen war (die Naphtafundorte umgeben hier den Bergrücken kranzförmig: Baku, Tiflis, Gurien, Kuban, Tamanj, Grosnoje, Daghestan), führte mich (1876) auf die Hypothese des mineralen Ursprungs der Naphta.

57) Bei der Emporhebung von Gebirgsketten mussten Spalten entstehen, die sich auf den Berghöhen nach oben zu, am Fusse der Gebirge dagegen nach unten, in der Richtung zum Erdcentrum öffnen. Diese Spalten werden zwar allmählich verschüttet, gestatten aber dem Wasser so tief in das Innere der Erde einzudringen.

das eindringende Wasser in Berührung mit demselben Oxyde des Eisens und Kohlenwasserstoffe bilden[58]). Direkte Versuche haben sodann ergeben, dass Spiegeleisen (ein manganhaltiges, an chemisch gebundenem Kohlenstoff reiches Roheisen) bei der Behandlung mit Säuren flüssige Kohlenwasserstoffe gibt, deren Zusammen-

---

wie dies unter normalen Bedingungen (in der Ebene) nicht möglich ist, und zwar in um so bedeutenderem Maasse, je jünger das Gebirge und die Spalten sind (die Alleghanies sind unzweifelhaft viel älteren Ursprungs, als der Kaukasus, dessen Erhebung in die Tertiärformation fällt). Das Vorkommen der Naphta gerade in den Ausläufern der Gebirge ist in Anbetracht dieser Verhältnisse die wichtigste Stütze der im Text angeführten Hypothese.

Eine weitere Stütze dieser Hypothese ergibt sich bei der Betrachtung der mittleren Dichte der Erde. Cavendish, Ayrie, Cornu u. a. haben unter Anwendung verschiedener Methoden gefunden, dass dieselbe auf Wasser = 1 bezogen, sich der Zahl 5,5 nähert. Da nun auf der Oberfläche der Erde neben grossen Wassermassen sich ausschliesslich solche Gesteinsarten (Sand, Thone, Kalkstein, Granit u. s. w.) finden, deren Dichte 3 nicht übersteigt, und da feste Körper selbst bei stärkstem Druck sehr wenig komprimirbar sind, so muss im Erdinnern ein Stoff enthalten sein, dessen Dichte nicht geringer als 7—8 ist. Dieser im Innern der Erde enthaltene schwere Stoff muss aber nicht nur auf der Erdoberfläche, sondern auch im ganzen Sonnensystem verbreitet sein, denn alles spricht dafür, dass die Sonne und die Planeten aus ein und demselben Material bestehen und, nach der am meisten Wahrscheinlichkeit besitzenden Kant-Laplace'schen Hypothese, bilden die Erde und die übrigen Planeten nur losgerissene Theile der Sonnenatmosphäre, die zu halbflüssigen von festen Rinden umgebenen Massen erstarrt sind. Die Spektralanalyse hat gezeigt, dass auf der Sonne von den uns bekannten schweren Elementen in grossen Mengen das Eisen vorkommt. In Form von Sauerstoffverbindungen ist es auch auf der Erdoberfläche sehr verbreitet. Die Meteorsteine—Bruchstücke von Planeten, die im Sonnensystem sich bewegen und unter Umständen auf die Erdoberfläche gelangen, bestehen aus kieselhaltigen Gesteinen, welche mit den auf der Erde vorkommenden die grösste Aehnlichkeit haben daneben aber auch kompakte Massen von Eisen (Pallas' Eisen im Museum der Petersburger Akademie der Wissenschaften) oder eingesprengte Eisenkörnchen (der Meteorit von Ochansk, 1886) enthalten. Alles dies rechtfertigt die Annahme, dass im Innern der Erde grosse Mengen von Eisen im metallischen Zustande sich befinden. Im Sinne der Kant-Laplace'sche Hypothese ist dies auch zu erwarten: das Eisen musste zu einer Zeit erstarren, wo auf der Erde noch eine sehr hohe Temperatur herrschte und die meisten anderen Bestandtheile der Erde gasförmig waren; Oxyde des Eisens konnten nicht entstehen, denn Schlacken (geschmolzene kieselsaure Verbindungen, wie das Glas und die vulkanischen Gesteine) bedeckten das Eisen und schützten es vor der Einwirkung des Sauerstoffs und Wasserdampfes der Atmosphäre. Der Kohlenstoff befand sich wesentlich unter denselben Bedingungen: seine Oxyde sind ebenfalls dissoziirbar (Deville), er ist ebenso wenig flüchtig, wie das Eisen und verbindet sich mit demselben. Da ausserdem in den Meteorsteinen kohlenstoffhaltiges Eisen (Eisencarbid) gefunden worden ist, so lässt sich das Vorhandensein von kohlenstoffhaltigem Eisen im Erdinnern auf Grund einer Reihe von Thatsachen annehmen; ihre Bestätigung findet diese Annahme zum Theil auch darin, dass in einigen Basalten (alten Lavamassen) eingesprengte Eisenstückchen, wie in den Meteorsteinen, beobachtet worden sind.

58) Die Reaktion könnte nach folgender Gleichung verlaufen: $3Fe^{m}C^{n} + 4m H^{2}O = mFe^{3}O^{4}$ (Hammerschlag, Magneteisenstein) $+ C^{3n}H^{8m}$.



setzung, Aussehen und Eigenschaften [59]), mit denen der Naphta vollkommen übereinstimmen [60]).

---

59) Cloëz untersuchte die Kohlenwasserstoffe, welche aus Roheisen beim Lösen desselben in Salzsäure entstehen, und fand in denselben C^nH^{2n} u. a. Ich bearbeitete krystallinisches manganhaltiges Roheisen (8 pCt. Kohlenstoff enthaltend) mit derselben Säure und erhielt ein flüssiges Gemenge von Kohlenwasserstoffen, das dem Aussehen, dem Geruche und den Reaktionen nach die grösste Aehnlichkeit mit der natürlichen Naptha besitzt. Das Zusammentreffen von Eisen und Kohlenstoff bei der Entstehung der Erde ist um so wahrscheinlicher, als in der Natur Elemente von geringem Atomgewicht vorwalten, von diesen aber gerade das Eisen und der Kohlenstoff die am schwersten schmelzbaren und folglich auch die am leichtesten aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand übergehenden (Kap. XV) sind. Ihre Dämpfe mussten sich verflüssigen, als noch eine Temperatur herrschte, bei welcher alle Verbindungen dissoziirten.

60) Wahrscheinlich entstand Naphta immer bei der Emporhebung von Gebirgsketten, aber nur in wenigen Fällen waren die Bedingungen für ihre Ansammlung unter der Erdoberfläche vorhanden. Das in die Tiefe eindringende Wasser gab ein Gemisch von Naphtadämpfen und Wasserdampf, das durch die Spalten in kältere Schichten der Erdrinde emporstieg. Die Naphtadämpfe gingen hier in den flüssigen Zustand über und, wenn dem nichts im Wege stand, erschien die flüssige Naphta wegen ihrer geringeren Dichte an der Oberfläche der Erde oder des Wassers. Ein Theil derselben durchdrang verschiedene Gesteine (so entstanden möglicherweise die bituminösen Schiefer, Bogheadkohle, Domanit u. ähnl. brennbare Materialien), ein anderer Theil schwamm auf dem Wasser auf, wurde oxydirt, verdunstete oder wurde ans Land gespült (auf diesem Wege gelangte wahrscheinlich zur Zeit, als noch das Aralo-Kaspische Meer existirte, die kaukasische Naphta an die Ufer der Wolga bei Sysranj, wo viele von Naphta und ihren Oxydationsprodukten, wie Asphalt und Kyr, durchtränkte Gesteinsschichten vorkommen), während der grösste Theil auf die eine oder die andere Weise zu CO^2 und H^2O verbrannte. Wenn dagegen das in den Tiefen entstandene Gemenge der Naphta- und Wasser-Dämpfe keinen direkten Ausweg an die Erdoberfläche fand, so musste es dennoch durch Spalten in kältere Schichten gelangen und hier sich abkühlen. Gewisse Erdschichten, wie z. B. Thon, welche keine Naphta aufnehmen können, wurden nun von dem heissen Wasser in Schlamm umgewandelt, der an die Erdoberfläche in Form von Schlammvulkanen, wie wir sie auch heutzutage beobachten, gepresst wurde. In der Umgebung von Baku und im ganzen Kaukasus in der Nähe der Naphtafundorte existiren solche Vulkane in grosser Anzahl und sind noch heute von Zeit zu Zeit thätig. In Naphtagebieten älteren Ursprungs (wie das Pennsylvanische) sind auch diese Auswege schon verschlossen und die Schlammvulkane weggeschwämmt. Die Naphta und die Kohlenwasserstoffgase, die gleichzeitig mit ihr entstanden und unter dem Drucke der höher liegenden Erdschichten und des Wassers sich in ihr auflösten, durchtränkten Schichten von Sand, welcher grosse Menge dieser Flüssigkeit aufzunehmen vermag, und in welchem dieselbe sich ansammelte, wenn die darüberliegenden Schichten (dichte, von Wasser durchtränkte Thone) für Naphta undurchlässig waren. Auf diese Weise konnte sich die Naphta von den ältesten geologischen Epochen bis auf unsere Zeit erhalten. Wenn die Entstehung der Naphta sich in der That auf die angeführte Weise erklärt, so erscheint es wahrscheinlich, dass an relativ (geologisch) jungen Gebirgszügen, wie der Kaukasus, noch heutzutage Naphta entstehen muss. Diese Annahme könnte folgende merkwürdige Thatsache erklären: in Pennsylvanien versiegen an einem gegebenen Orte die Naphtabrunnen in relativ kurzer Zeit, etwa nach 5 Jahren, so dass neue Fundorte aufgesucht werden müssen.— Seit 1859 hat sich die Petroleumgewinnung, von einem Ort zum andern übergehend,

Neuntes Kapitel.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff und Stickstoff.

Das **Kohlensäuregas** (Kohlensäureanhydrid, Kohlendioxyd) CO^2 war das erste Gas, welches von der atmosphärischen Luft unterschie-

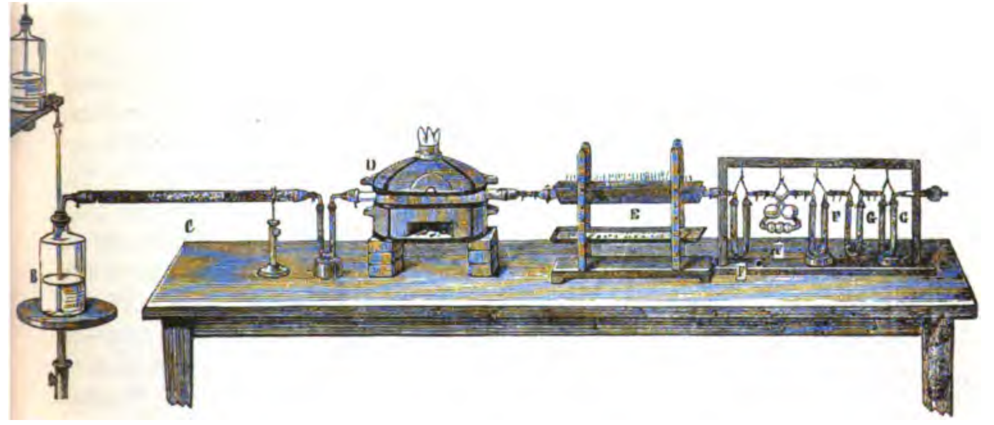


Fig. 100. Apparat von Dumas und Stas. Bestimmung der Zusammensetzung des Kohlensäuregases. In dem Rohr, welches sich im Ofen *D* befindet, wird Kohle, Graphit oder Diamant in einem Str me von Sauerstoff verbrannt, der aus der Flasche *B* durch das aus *A* fliessende Wasser verdrängt wird. In *D* entsteht Kohlensäuregas und Kohlenoxyd. Um letzteres in Kohlensäuregas überzuführen, werden die Verbrennungsprodukte durch ein mit Kupferoxyd beschicktes und auf dem Koblenbecken *E* zum Glühen erhitztes Rohr geleitet. Das Kupferoxyd oxydirt CO zu CO^2 unter Bildung von metallischem Kupfer. Der Kaliapparat *F* und die Absorptionsröhren *F, G, G* enthalten Alkali, welches das Kohlensäuregas absorbirt. Aus dem Gewicht der zum Versuche genommenen Kohle und dem des entstandenen Kohlensäuregases (durch Wägen von *F, F, G* vor und nach dem Versuch) wurde die Zusammensetzung des Kohlensäuregases und das Atomgewicht des Kohlenstoffs bestimmt. $^1/_{28}$.

den wurde. Schon im XVI Jahrhundert wussten Paracelsus und

---

parallel den Alleghanies längs einer Strecke von über 200 Kilometern fortbewegt. In Baku dagegen wird die Naphta an derselben Stelle, wie seit unvordenklichen Zeiten, auch heute gewonnen und dennoch beträgt die hier gewonnene Menge Naphta ebensoviel, wie in ganz Pennsylvanien, — über $2^1/_2$ Millionen Tons jährlich. Vielleicht ist das Naphtagebiet von Baku als einer jüngeren geologischen Epoche angehörend von Natur aus weniger erschöpft, möglicherweise dauert aber hier die Bildung von Naphta noch an, worauf die Anwesenheit thätiger Schlammvulkane hinzuweisen scheint.

Da viele Naphtaarten feste, wenig flüchtige Kohlenwasserstoffe, wie Paraffin und Ceresin gelöst enthalten, so erklärt sich gleichzeitig mit der Entstehung der Naphta auch die des Ozokerites oder Erdwachses (Nephtgil), das in Galizien, bei Noworossijsk im Kaukasus und auf den Inseln des Kaspischen Meers (Tscheleken und Swjätoj Ostrow) in grossen Massen angetroffen wird und zur Gewinnung von Paraffin und Ceresin (Materialien zur Kerzenfabrikation u. ähnl.) dient. Mit der Exploitation der Naphtareichthümer des Kaukasus ist kaum der Anfang gemacht worden (in Baku, am Kuban und in Noworossijsk), während die möglichen Anwendungen dieses Naturproduktes die mannigfaltigsten sind. Es verdienen daher die hier berührten für den Geologen und Chemiker so interessanten Fragen die vollste Aufmerksamkeit auch der Industriellen.

van Helmont, dass Kalkstein beim Glühen ein eigenthümliches Gas ausscheidet, das auch bei der alkoholischen Gährung zuckerhaltiger Lösungen, z. B. bei der Bereitung des Traubenweins, entsteht; sie wussten, dass dieses Gas mit dem sich bei der Verbrennung von Kohle bildenden identisch ist, und dass es auch in gewissen Fällen in der Natur vorkommt. Später wurde gefunden, dass dieses Gas von Alkalien absorbirt wird und sie sättigt, wobei Salze entstehen, die bei der Einwirkung von Säuren dasselbe Gas entwickeln. Priestley wies nach, dass dieses Gas in der Luft enthalten ist, während Lavoisier zeigte, dass es beim Athmen, Brennen, Verwesen und bei der Reduktion von Metallen durch Kohle entsteht, und dass es nur aus Sauerstoff und Kohlenstoff besteht. Berzelius, Dumas und Stas und Roscoe untersuchten die quantitative Zusammensetzung des Kohlensäuregases und zeigten, dass es auf 12 Th. Kohlenstoff 32 Th. Sauerstoff enthält. Die Volumzusammensetzung des Gases ergibt sich daraus, dass beim Verbrennen von Kohle in Sauerstoff das Volum unverändert bleit; **das Kohlensäuregas nimmt also dasselbe Volum ein wie der in ihm enthaltene Sauerstoff**, d. h. bei der Bildung desselben schieben sich die Kohlenstoffatome gewissermaassen zwischen die Sauerstoffatome ein O^2—die Molekel des gewöhnlichen Sauerstoffgases nimmt zwei Volume ein, dieselben zwei Volume werden auch von CO^2 eingenommen; diese Formel ist demnach der Ausdruck für die Zusammensetzung und das Molekulargewicht des Kohlensäuregases.

In der Natur findet sich das Kohlensäuregas sowol im freien Zustande, als auch in den verschiedenartigsten Verbindungen. Freies Kohlensäuregas ist stets in der atmosphärischen Luft (s. Kap. V) enthalten und findet sich gelöst in allen natürlichen Wassern. Es entweicht ferner aus Vulkanen, aus Bergspalten und sammelt sich in einigen Höhlen an. Die berühmte Hundsgrotte beim Agnanosee am Golf von Bajae in der Nähe von Neapel ist das bekannteste Beispiel dieser Erscheinung. Aehnliche Kohlensäurequellen finden sich auch an anderen Orten: so z. B. in Frankreich in der Auvergne — die sogen. Giftfontaine (fontaine empoisonnée) — eine Bodenvertiefung, die von üppiger Vegetation umgeben ist und aus der sich fortwährend Kohlensäure ausscheidet; am Rhein, im Walde, welcher den Laachersee umgibt und auf dem Terrain verloschener Vulkane steht, existirt eine ähnliche Vertiefung, welche sich fortwährend mit Kohlensäuregas füllt. Insekten und Vögel, welche in die Nähe der Vertiefung kommen, ersticken; denn Thiere können im Kohlensäuregase nicht leben. Viele Mineralquellen (Säuerlinge) scheiden grosse Mengen Kohlensäuregas in die Atmosphäre aus. Die Quellen von Vichy in Frankreich, der Karlsbader Sprudel, der Narsan in Kisslowodsk im Kaukasus sind durch ihr kohlensaures Wasser bekannt. In Bergwerken, Brunnen und Kellern findet häufig ebenfalls Ausscheidung von Kohlensäuregas statt,

daher geschieht es nicht selten, dass Menschen beim Hinabsteigen in solche Räume ersticken. Die Ursache der Ausscheidung von Kohlensäuregas aus der Erde ist in der langsamen Oxydation von kohlenstoffhaltigen Substanzen zu suchen. Verbrennung, Fäulniss und Gährung organischer Stoffe geben ebenfalls zur Bildung von Kohlensäuregas Veranlassung. Beim Athmen der Thiere wird stets Kohlensäuregas in die Luft ausgeschieden, ebenso wie beim Athmen der Pflanzen im Dunkeln und beim Keimen der Samen. Durch sehr einfache Versuche kann sich jeder davon überzeugen, dass in den angeführten Fällen Kohlensäure entsteht: wird z. B. die ausgeathmete Luft durch ein Glasrohr in eine durchsichtige Lösung von Kalk (oder Baryt) in Wasser geleitet, so entsteht nach einiger Zeit ein weisser Niederschlag, welcher aus der unlöslichen Verbindung des Kalks mit Kohlensäure besteht. Befestigt man über einem brennenden Körper, z. B. einer Kerzenflamme oder einem Kohlenfeuer, einen Trichter und saugt vermittelst eines Aspirators Luft durch denselben, so lässt sich in dieser Luft (durch Fällung vermittelst Kalkwasser) die Gegenwart grosser Mengen von Kohlensäuregas nachweisen. Lässt man Pflanzensamen unter einer Glasglocke oder in einem verschlossenen Gefässe keimen, so kann man auch hier die Bildung von Kohlensäure beobachten. Bringt man ein Thier unter eine Glasglocke, so kann man die Menge der ausgeathmeten Kohlensäure messen; eine Maus athmet in 24 Stunden mehrere Dekagramme Kohlensäure aus. Derartige Versuche zur Erforschung des Athmungsprozesses der Thiere sind mit grosser Sorgfalt selbst an Menschen und grossen Thieren, wie Rinder, Schafe u. s. w., unter Anwendung grosser Kammern angestellt worden. Genaue Untersuchungen der ausgeathmeten Gase haben ergeben, dass ein Mensch in 24 St. etwa 900 g Kohlensäure ausathmet, während gleichzeitig 700 g Sauerstoff absorbirt werden [1]). Endlich sei noch daran erinnert,

1) Die Menge des vom Menschen ausgeathmeten Kohlensäuregases ist nicht gleichmässig vertheilt: während der Nacht wird mehr Sauerstoff aufgenommen, als am Tage (während der 12 Nachstunden etwa 450 g), und umgekehrt am Tage mehr Kohlensäure ausgeschieden als in der Nacht, während der Ruhe. Von der täglich ausgeschiedenen Kohlensäuremenge, welche 900 g beträgt, entfallen auf die Nacht 375 und auf den Tag etwa 525. Dies hängt offenbar davon ab, dass CO^2 bei jeder vom Menschen verrichteten Arbeit ausgeschieden wird und am Tage die Thätigkeit in vielen Hinsichten intensiver ist, als während der Nacht. Jede Bewegung ist das Resultat einer Veränderung des Stoffes, da keine Kraft aus sich selbst entstehen kann (nach dem Gesetz der Erhaltung der Energie). Proportional der Menge von verbranntem Kohlenstoff, wird im Organismus eine Summe von Kräften entwickelt, welche die verschiedenen von den Thieren ausgeführten Bewegungen bewirken. Den Beweis dafür liefert der Umstand, dass der Mensch, während er arbeitet, in 12 Stunden, anstatt 525 g, etwa 900 g CO^2 ausathmet, dabei aber dieselbe Sauerstoffmenge aufnimmt, wie immer. An Arbeitstagen athmet der Mensch während der Nacht ebensoviel Kohlensäure aus, wie an Ruhetagen; dagegen ist die während der Nacht



dass das in der Luft enthaltene Kohlensäuregas die Hauptnahrung der Pflanzen bildet (Kap. III, V und VIII).

In Verbindung mit den verschiedensten Stoffen ist die Kohlensäure in der Natur wol noch mehr verbreitet, als im freien Zustande. Einige dieser Verbindungen zeichnen sich durch ihre Beständigkeit aus und bilden bedeutende Massen der Erdrinde. An erster Stelle gehören hierher die Kalksteine, welche aus kohlensaurem Calcium: $CaCO^3 = CO^2 + CaO$ bestehen. Dieselben haben sich aus den Meeren vergangener geologischer Epochen abgesetzt, was durch den geschichteten Bau und das Vorkommen zahlreicher Reste von Seethieren in den meisten Kalksteinen bewiesen wird. Aus der ungeheuren Masse dieser Kalksteine muss geschlossen werden, dass die Kohlenstoffmenge, welche in Form von Kohlensäure in älteren geologischen Epochen in der Erdatmosphäre vorhanden war, unvergleichlich grösser, als jetzt, gewesen sein muss. Kreide, lithographischer Schiefer, Fliesenstein, Mergel (Gemenge von Kalkstein mit Thon) und zahlreiche ähnliche Gesteine sind Beispiele solcher sedimentärer Gebilde. Häufig werden in der Erde auch kohlensaure Salze anderer Basen — der Magnesia, des Zinkoxyds, des Eisenoxyduls u. s. w. gefunden. Die Schalen der Weichthiere bestehen aus $CaCO^3$ und viele Kalksteine sind ausschliesslich von solchen Schalen gebildet.

---

aufgenommene Sauerstoffmenge grösser, so dass im Resultat an Arbeitstagen etwa 1300 g Kohlensäure ausgeschieden und etwa 950 g Sauerstoff absorbirt wird. Während der Arbeit wird also der Stoffwechsel energischer. Der Kohlenstoff, welcher bei der Verrichtung von Arbeit verbraucht wird, wird dem Organismus in der Nahrung zugeführt; daher muss die Nahrung der Thiere nothwendig kohlenstoffhaltige Substanzen enthalten, welche unter dem Einflusse der Verdauungssäfte gelöst und in das Blut übergeführt werden können, d. h. verdaulich und assimilirbar sind. Dem Menschen und den Thieren dienen Pflanzen oder andere Thiere als Nahrung, da aber letztere ihrerseits ihre Nahrung nur in fertigem Zustande — den Pflanzen entnehmen können, so sind die Pflanzen die ursprüngliche Quelle aller den Thieren zur Ernährung dienenden Stoffe. In den Pflanzen entstehen diese Stoffe aus dem Kohlenstoff, welcher unter Mitwirkung von Licht aus der Kohlensäure freigesetzt wird. Die grünen Theile der Pflanzen nehmen am Tage aus der Luft die relativ geringe in ihr enthaltene Menge Kohlensäuregas auf und athmen Sauerstoff aus. Das Volum des ausgeschiedenen Sauerstoffs ist nahezu gleich dem Volum der aufgenommenen Kohlensäure, so dass der gesammte Sauerstoff dieser letzteren wieder abgegeben wird und in der Pflanze nur Kohlenstoff zurückbleibt. Gleichzeitig nimmt die Pflanze durch ihre Blätter und Wurzeln Wasser auf. Dieses Wasser vereinigt sich durch einen bis jetzt unaufgeklärten Prozess mit dem der Kohlensäure entnommenen Kohlenstoff zu Verbindungen, welche unter dem Namen der *Kohlenhydrate* bekannt sind und die Hauptmasse der Pflanzenorganismen ausmachen. Als Repräsentanten dieser Klasse von Verbindungen können die Stärke und der Zellstoff, beide von der Zusammensetzung $C^6H^{10}O^5$, dienen. Sie können, wie alle Kohlenhydrate, als Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasser: $6C + 5H^2O$, betrachtet werden. Auf diese Weise findet in der Natur durch die Lebensthätigkeit der thierischen und pflanzlichen Organismen ein **Kreislauf** des Kohlenstoffs statt, wobei die Luftkohlensäure als Vermittler dient.

Zur Darstellung von Kohlensäuregas benutzt man in Laboratorien und auch in der Technik verschiedene Arten des natürlich vorkommenden kohlensauren Calciums — Kalkstein, Kreide oder Marmor — indem man das Salz durch eine Säure zersetzt. Gewöhnlich dient hierzu die Salzsäure, d. h. die wässerige Lösung des Chlorwasserstoffs HCl, erstens weil diese Säure mit kohlensaurem Calcium ein lösliches Salz, das Chlorcalcium $CaCl^2$ bildet und daher die weitere Einwirkung der Säure auf das kohlensaure Salz nicht beeinträchtigt wird, und zweitens, weil die Salzsäure als ein Nebenprodukt bei der Gewinnung der Soda (wie wir weiter unten sehen werden) zu den billigsten Säuren gehört [2]). Die Reaktion verläuft nach der Gleichung: $CaCO^3 + 2HCl = CaCl^2 + H^2O + CO^2$.

Die Ursache der Reaktion ist dieselbe, wie bei der Zersetzung des Salpeters durch Schwefelsäure, mit dem einzigen Unterschiede, dass im letzteren Falle das Hydrat, im ersteren — das Anhydrid der Säure entsteht, da das Hydrat der Kohlensäure H^2CO^3 unbeständig ist und beim Freiwerden sofort in das Anhydrid und Wasser zerfällt. Aus der Erklärung der Einwirkung der Schwefelsäure auf Salpeter folgt offenbar, dass nicht alle Säuren zur Darstellung der Kohlensäure dienen können: Säuren, welche entweder chemisch we-

2) Anstatt der Salzsäure kann auch jede andere Säure benutzt werden, z. B. Essigsäure. Sogar Schwefelsäure lässt sich anwenden, obgleich sie den Nachtheil bietet, dass unlösliches schwefelsaures Calcium (Gyps) entsteht, welches das unzersetzte kohlensaure Salz umgibt und die weitere Einwirkung der Säure auf dasselbe verhindert; wird aber lockerer Kalkstein. z B. Kreide, mit Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, übergossen, so dringt die Säure in die lockere Masse ein und gibt einen anhaltenden, sehr gleichmässigen Kohlensäurestrom. Anstatt des kohlensauren Calciums können andere Salze der Kohlensäure genommen werden; so z. B. wird Soda, Na^2CO^3, benutzt, um einen sehr raschen Kohlensäurestrom zu erhalten (z. B. zur Verflüssigung des Gases). Natürliches krystallinisches kohlensaures Magnesium und ähnliche Salze werden von Salzsäure und Schwefelsäure schwer zersetzt. Wenn in der Technik, z. B. zur Fällung von Kalk aus Zuckerlösungen grössere Mengen Kohlensäuregas angewandt werden müssen, so stellt man dasselbe gewöhnlich durch Verbrennen von Kohle dar und leitet die an CO^2 reichen Verbrennungsprodukte in die kalkhaltige Flüssigkeit. Man benutzt ferner auch das Kohlensäuregas, das bei Gährungsprozessen sich entwickelt oder aus Kalköfen (beim Brennen der Kalksteine zu Kalk) entweicht. Bei der Gährung des Traubensaftes und anderer zuckerhaltiger Lösungen wird Glykose $C^6H^{12}O^6$ in Aethylalkohol ($2C^2H^6O$) umgewandelt, während Kohlensäuregas ($2CO^2$) entweicht; geht die Gährung in einer verkorkten Flasche vor sich, so bleibt die Kohlensäure in Lösung und man erhält Schaumwein. Wenn Kohlensäuregas zur Sättigung von Wasser oder andern Getränken bereitet wird. so muss für seine möglichste Reinheit Sorge getragen werden und da das aus gewöhnlichen Kalksteinen erhaltene Gas, neben gewissen Mengen mitfortgerissener Säure, noch organische, in den Kalksteinen vorkommende Stoffe enthält, so nimmt man in diesen Fällen zur Kohlensäurebereitung möglichst dichte, wenig organische Stoffe enthaltende Dolomite und leitet das Kohlensäuregas (abgesehen von den gewöhnlich angewandten Waschflüssigkeiten) durch eine Lösung von übermangansaurem Kalium, welche das Kohlensäuregas unverändert lässt, die organischen Beimengungen aber zerstört (oxydirt).

nig energisch einwirken, oder in Wasser unlöslich, oder selbst ebenso flüchtig wie die Kohlensäure sind, werden diese letztere aus ihren Salzen nicht verdrängen [3]). Da aber fast alle bekannten Säuren in Wasser leichter löslich und weniger flüchtig als Kohlensäuregas sind, so wird dieses Gas aus den kohlensauren Salzen bei der Einwirkung der meisten Säuren ausgeschieden, und zwar geht die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, wenn die Säure und das entstehende Calciumsalz in Wasser löslich sind [4]).

Zur Darstellung des Kohlensäuregases wird in Laboratorien meist Marmor benutzt. Man bringt Stücke desselben in eine zweihalsige Flasche oder überhaupt in einen der Apparate, wie sie zur Darstellung von Wasserstoff dienen, und übergiesst sie mit Salzsäure. Das entweichende Gas reisst einen Theil des flüchtigen Chlorwasserstoffs mit sich fort und muss daher gewaschen, d. h. durch eine andere zweihalsige, mit Wasser gefüllte Flasche geleitet werden. Um trocknes Kohlensäuregas zu erhalten, leitet man dasselbe nach dem Austritt aus der Waschflasche noch über Chlorcalcium [5]).

Durch Glühen vieler kohlensaurer Salze lässt sich ebenfalls Kohlensäuregas erhalten; aus dem kohlensauren Magnesium $MgCO^3$ z. B. erhält man es leicht durch Erhitzen desselben, besonders in

3) Die unterchlorige Säure $HClO$ und ihr Anhydrid Cl^2O verdrängen die Kohlensäure nicht; der Schwefelwasserstoff verhält sich zur Kohlensäure, wie die Salpetersäure zur Salzsäure: ein Ueberschuss der einen Säure verdrängt die andere.

4) Die gewöhnlichen Brausepulver bestehen aus saurem kohlensaurem Natrium $NaHCO^3$ und gepulverter Citronen- oder Weinsäure; im trocknen Zustande entwickeln sie kein Kohlensäuregas, werden sie aber mit Wasser übergossen, so findet eine sehr energische Gasentwickelung statt, da die Substanzen sich lösen und auf einander reagiren können. Die Salze der Kohlensäure können daran erkannt werden, dass sie bei Einwirkung einer jeden Säure unter Aufbrausen Kohlensäuregas entwickeln. Wird z. B. Essig (der eine organische Säure — die Essigsäure enthält) auf Kalkstein Marmor, Asche, Malachit (der kohlensaures Kupfer enthält) u. s. w. gegossen, so entweicht unter Aufbrausen Kohlensäuregas. Es sei noch bemerkt, dass in Abwesenheit von Wasser weder HCl, noch SH^2O^4, noch Essigsäure auf Kalkstein einwirken, ein Umstand, auf den wir später zurückkommen werden.

5) Direkte Beobachtungen von Bogussky und Kajander (1876) haben gezeigt, dass die Menge Kohlensäuregas, welche bei der Einwirkung von Säuren auf möglichst reinen Marmor erzeugt wird, proportional ist der Dauer der Einwirkung, der Grösse der Oberfläche und der Konzentration der Säure und umgekehrt proportional dem Molekulargewicht der Säure. Ist die Oberfläche des (Carrarischen) Marmors gleich 1 Quadratdecimeter, die Dauer der Einwirkung 1 Minute und der Gehalt an Chlorwasserstoff im Cubikdecimeter (Liter) der Säure 1 Gramm, so werden etwa 0,02 g Kohlensäure ausgeschieden. Wenn im Liter n Gramm HCl enthalten sind, so beträgt die ausgeschiedene Kohlensäuremenge n. 0,002 g. Folglich werden bei einem Gehalt von 36,5 (= HCl) g Chlorwasserstoff in der Minute etwa 0,73 g. (annähernd $^1/_2$ Liter) Kohlensäuregas entwickelt. Nimmt man anstatt Chlorwasserstoffsäure Salpetersäure oder Bromwasserstoffsäure, so wird bei Anwendung molekularer Mengen der Säuren dieselbe Menge Kohlensäuregas frei; wenn also im Liter 63 (= NO^3) g Salpetersäure oder 81 (= HBr) g Bromwasserstoffsäure enthalten sind, so entstehen 0,73 g Kohlensäuregas.



Gegenwart von Wasserdämpfen. Saure kohlensaure Salze (siehe unten) geben beim Erhitzen sehr leicht reichliche Mengen von CO^2 ab.

Das Kohlensäuregas entsteht neben Wasser beim Verbrennen und Glühen aller kohlenstoffhaltiger Substanzen im Sauerstoffstrome oder in Gegenwart von Körpern, welche leicht Sauerstoff abgeben, wie Kupferoxyd, chlorsaures Kalium (in diesem Fall oft unter Explosion) u. s. w.

Auf dieser Reaktion beruht die allgemein angewandte Methode zur Bestimmung der Kohlenstoffmenge in den Verbindungen dieses Elementes. Zu diesem Zweck wird die organische Substanz (etwa 0,2 g) mit Kupferoxyd gemengt in ein an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr AA gebracht und der übrige Theil des Rohres auch mit Kupferoxyd gefüllt. Das offene Ende des Rohres wird mit einem Propfen verschlossen, in den eine Röhre mit Chlorcalcium eingesetzt ist, welche zur Absorption des bei der Oxydation der Substanz entstehenden Wassers dient. Mit dem Chlorcalciumrohr wird (luftdicht, mittelst eines Kautschukrohrs E) ein Kaliapparat oder ein ähnliches Absorptionsgefäss (Kap. V) verbunden, welches mit Kalilauge gefüllt und gewogen ist. In diesem Apparat wird das Kohlensäuregas absorbirt; seine Gewichtszunahme gibt die Menge der bei der Verbrennung entstandenen Kohlensäure an, woraus dann der Kohlenstoffgehalt sich leicht berechnen lässt, da 3 Th. Kohlenstoff 11 Th. Kohlensäuregas geben.

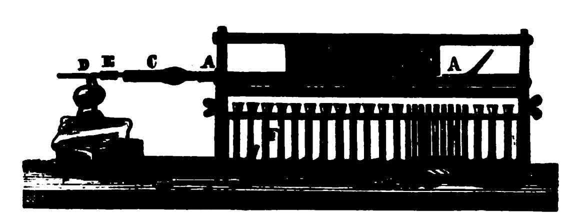


Fig. 101. Apparat zur Verbrennung organischer Substanzen durch Glühen mit Kupferoxyd. 1/25.

Das Kohlensäuregas ist farblos, es besitzt einen schwachen Geruch und einen schwach säuerlichen Geschmack; seine Gasdichte beträgt das 22 fache der Dichte des Wasserstoffs, da sein Molekulargewicht 44 ist [6]). Das Kohlensäuregas gehört zu den gasförmigen Körpern,

6) Das Kohlensäuregas ist $1^1/_2$-mal **schwerer als Luft**, es diffundirt daher relativ schwer, vermischt sich mit der Luft nur langsam und sinkt in derselben unter. Es lässt sich dies auf verschiedene Weise zeigen: aus einem mit Kohlensäuregas gefüllten Cylinder lässt sich das Gas in einen anderen mit Luft gefüllten ausgiessen; wenn ursprünglich in dem ersten Cylinder ein brennender Körper verlosch, so brennt er jetzt in demselben wieder und verlöscht in dem zweiten Cylinder, in welchen das Kohlensäuregas eingegossen worden ist. Leitet man in ein Gefäss so viel Kohlensäuregas, dass es nur theilweise mit dem Gas gefüllt ist, und bringt dann eine Seifenblase in das Gefäss, so sinkt dieselbe nur bis zu der Stelle, wo die Kohlensäureatmosphäre anfängt, da die mit Luft gefüllte Seifenblase leichter ist, als das Kohlensäuregas. Mit der Zeit findet natürlich vollständige Vermischung des Kohlensäuregases mit der Luft statt, in welcher es sich schliesslich ebenso gleichmässig vertheilt, wie Salz in Wasser.

die schon seit langer Zeit in allen drei Aggregatzuständen bekannt waren. Um flüssiges Kohlensäureanhydrid zu erhalten, muss das Kohlensäuregas bei 0° einem Drucke von 36 Atmosphären unterworfen werden [7]. Seine absolute Siedetemperatur ist + 32° [8]. Flüssiges CO^2 ist farblos, mit Wasser nicht mischbar; löslich dagegen in Weingeist, Aether und Oelen; sein spezifisches Gewicht ist 0,83 bei 0°. Wird verflüssigtes Kohlensäureanhydrid in ein dickwandiges Glasrohr gegossen und dieses dann zugeschmolzen, so lässt es sich gut aufbewahren, da der Druck der flüssigen Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur (etwa 50 Atm.) von einem solchen Glasrohr leicht ausgehalten wird. Die Siedetemperatur der flüssigen Kohlensäure ist — 80°, d. h. der Druck derselben übersteigt bei dieser Temperatur nicht den einer Atmosphäre. Auch bei gewöhnlicher Temperatur und unter Atmosphärendruck bleibt flüssiges Kohlensäureanhydrid zum Theil einige Zeit lang flüssig, da es zur Verdampfung einer grossen Wärmemenge bedarf. Geht die Verdampfung rasch vor sich, besonders beim Ausfliessenlassen der Flüssigkeit in dünnem Strahl, so erfolgt eine solche Temperaturerniedrigung, dass ein Theil des CO^2 in eine feste schneeartige Masse verwandelt wird. Wasser, Quecksilber und viele andere Flüssigkeiten erstarren bei der Berührung mit schneeförmiger Kohlensäure [9]. In diesem Zustande kann sich die Kohlensäure längere Zeit an der Luft halten, da sie zur Vergasung noch mehr Wärme bedarf, als flüssige. Trotz seiner niedrigen Temperatur kann man das feste Kohlensäureanhydrid ohne Gefahr in die Hand nehmen, da das fortwährend sich entwickelnde Gas eine Berührung der kalten Masse mit der Haut verhindert; wird aber ein Stück festen Kohlensäureanhydrides zwischen den Fingern zusammengepresst, so wirkt es wie ein glühendes Metall. Wird

---

7) Das Kohlensäuregas wurde zuerst von Faraday verflüssigt, der in einem zugeschmolzenen Rohr kohlensaures Salz und Schwefelsäure auf einander einwirken liess. Später wurden von Thilorier und Natterer zu diesem Zweck besondere Apparate konstruirt; Natterers Apparat ist auf S. 322 abgebildet. Es muss aber bemerkt werden, dass bei Arbeiten mit flüssiger Kohlensäure sehr gute Kondensationsapparate, anhaltende Abkühlung und insbesondere rasche Darstellung einer grossen Masse von Kohlensäuregas, nothwendige Bedingungen sind.

8) Das Kohlensäuregas besitzt dasselbe Molekulargewicht, wie das Stickoxydul, und zeigt in verflüssigtem Zustande mit flüssigem N^2O die grösste Aehnlichkeit.

9) Lässt man flüssige CO^2 in dünnem Strahle in ein geschlossenes Metallgefäss fliessen, so geht nur etwa $^1/_3$ der Kohlensäure in den festen Zustand über, die übrige Menge verdampft. Zur Abkühlung mittelst fester CO^2 ist es am besten sie im Gemisch mit Aether anzuwenden, da sonst eine innige Berührung mit den abzukühlenden Wandungen unmöglich ist. Bläst man in dieses Gemisch einen Luftstrom, so geht die Verdampfung schnell vor sich und man erhält sehr niedrige Temperaturen. Gegenwärtig wird in besonderen Fabriken (auch bei der Mineralwasserfabrikation) Kohlensäure in grossen Mengen verflüssigt und in eisernen, mit Schraubenkrahn verschlossenen Cylindern versandt, in denen sie unbegrenzt lange Zeit aufbewahrt werden kann.

schneeförmiges Kohlensäureanhydrid mit Aether gemengt, so erhält man eine halbflüssige Masse, welche zur Erzeugung von Kälte dienen kann. Mit Hilfe dieses Gemenges gelingt die Verflüssigung vieler Gase, z. B. von Chlor, Stickoxydul, Schwefelwasserstoff und anderen. Unter dem Rezipienten der Luftpumpe verdampft das Gemenge noch rascher und erzeugt daher eine noch grössere Kälte; so dass es zur Verflüssigung von Gasen benutzt werden kann, die sich auf andere Weise nicht verflüssigen lassen, wie Aethylen, Chlorwasserstoff u. a. Wird ein Rohr mit flüssiger Kohlensäure in das im Vacuum verdampfende Gemisch von Kohlensäure und Aether gebracht, so erstarrt die Kohlensäure zu einer glasartigen, durchsichtigen Masse. In denselben Zustand werden auch viele andere Gase versetzt. Pictet hat diese Methode zur Verflüssigung vieler permanenter Gase benutzt (Kap. II).

Die Fähigkeit des Kohlensäuregases in den flüssigen Zustand überzugehen steht im Zusammenhange mit seiner relativ bedeutenden **Löslichkeit in Wasser**, Weingeist und anderen Flüssigkeiten. Die Löslichkeit des Kohlensäuregases im Wasser ist schon im I-sten Kapitel besprochen worden. In Weingeist ist das Gas noch leichter löslich, als in Wasser: bei 0° löst 1 Volum Weingeist 4,3 Vol. Kohlensäuregas und 2,9 Vol. bei 20°. Lösungen von Kohlensäuregas in Wasser unter einem Druck von mehreren Atmosphären werden künstlich dargestellt, da mit Kohlensäuregas gesättigtes Wasser die Verdauung befördert und ein wohlschmeckendes Getränk bildet. Zur Fabrikation solcher Getränke wird Kohlensäuregas mittelst Druckpumpe in das die Flüssigkeit enthaltende Gefäss gepresst und die Lösung, unter Anwendung besonderer Vorrichtungen zum raschen und luftdichten Verkorken, in Flaschen gefüllt. Auf diese Weise werden die verschiedenen moussirenden Getränke und künstlichen Schaumweine fabrizirt. Der Gehalt an gelöstem Kohlensäuregas in natürlichen Gewässern ist von ausserordentlicher Wichtigkeit, da das Wasser durch die Kohlensäure die Fähigkeit erhält viele Substanzen, welche von reinem Wasser nicht verändert werden, zu zersetzen und aufzulösen. So z. B. lösen sich kohlensaure und phosphorsaure Salze in kohlensäurehaltigem Wasser auf. Wenn Wasser in tiefen Erdschichten unter Druck sich mit Kohlensäuregas sättigt, so kann es kohlensaures Calcium im Verhältniss von 3 g auf 1 Liter auflösen; gelangt dieses Wasser dann an die Oberfläche, so scheidet sich in dem Maasse wie das Kohlensäuregas entweicht, auch das in Lösung befindliche kohlensaure Calcium aus [10]). Koh-

10) Wenn kohlensäurehaltiges Wasser, durch die Erde sickernd, in Höhlen gelangt, so findet die Verdunstung langsam statt und es bilden sich dann an den Stellen, wo das Wasser herunterträufelt, Zapfen von kohlensaurem Calcium, von ähnlicher Form, wie die Eiszapfen, welche beim Thauen von Schnee an den Dächern sich bilden. Jedem von der Decke der Höhle herabhängenden, Stalaktit genannten Zapfen, ent-



lensäurehaltiges Wasser befördert die Zersetzung (Verwitterung) vieler Gesteine, denen es Kalk, Alkalien u. a. entzieht. Dieser Prozess geht gegenwärtig, wie auch schon in früheren Epochen, in grossem Maasstabe vor sich. Von den in Gesteinen enthaltenen Oxyden verschiedener Elemente, namentlich des Siliciums, Aluminiums, Calciums und Natriums, löst kohlensäurehaltiges Wasser nur die beiden letzteren auf, indem es sie in kohlensaure Salze überführt Das in den Ozeanen sich ansammelnde Wasser muss daher beim Verdunsten der Kohlensäure Niederschläge von kohlensaurem Calcium ausscheiden, die sich auch in grossen Massen da finden, wo in älteren geologischen Perioden Meere vorhanden waren. Die im Wasser gelöste Säure dient ferner den Wasserpflanzen als Nahrung.

Obgleich das Kohlensäuregas sich im Wasser löst, bildet es dennoch kein bestimmtes Hydrat [11]). Trotzdem lässt sich die Zusammensetzung seines Hydrates auf Grund der Zusammensetzung der kohlensauren Salze bestimmen; denn ein Hydrat stellt ein Salz dar, in welchem das Metall durch Wasserstoff ersetzt ist. Da nun das Kohlensäureanhydrid Salze von der Zusammensetzung K^2CO^3,Na^2CO^3, $HNaCO^3$ u. s. w. bildet, so muss das Kohlensäurehydrat die Zusammensetzung H^2CO^3 besitzen, d. h. es muss aus CO^2+H^2O bestehen. Jedesmal aber, wenn dieser Körper entstehen könnte, zerfällt er in seine Bestandtheile — Wasser und Kohlensäureanhydrid. Der **Säurecharakter** des Kohlensäuregases tritt in dessen Fähigkeit hervor,

---

spricht ein auf dem Boden (da, wo die Wassertropfen niederfallen) stehender Stalagmit. Wenn dieselben zusammentreffen so entstehen Säulen. Diese Gebilde bieten zuweilen einen höchst malerischen Anblick dar, so ist z. B. die Höhle auf der Insel Antiparos im Archipelagus wegen ihrer Schönheit berühmt. Auf ähnliche Weise bildet sich der Tuff, blasige Massen von kohlensaurem Kalk, welche an einigen Quellen, da wo das Wasser an die Erdoberfläche tritt, entstehen. Wenn Lösungen von kohlensaurem Kalk in Pflanzen eindringen, so kann dies infolge von Ablagerung des kohlensauren Salzes im Pflanzengewebe zur Bildung einer Art von Versteinerungen führen. Die Löslichkeit von phosphorsaurem Calcium in kohlensäurehaltigem Wasser ist für die Ernährung der Pflanzen von grösster Bedeutung, da alle Pflanzen Kalk und Phosphorsäure enthalten.

11) Die Existenz des von Wroblewsky beschriebenen Krystallhydrates $CO^2 8H^2O$ (Kap. I Anm. 67) ist noch zweifelhaft und wenn es auch wirklich entsteht, so geschieht dies nur unter besonderen Bedingungen. Endlich entspricht diese Verbindung nicht dem Hydrat H^2CO^3, das aus der Zusammensetzung der Salze sich ergibt.

Die sauren Eigenschaften des Kohlenräuregases lassen sich durch einen einfachen Versuch demonstriren. In ein an einem Ende zugeschmolzenes und mit Kohlensäuregas gefülltes Rohr bringt man einen Probircylinder mit Alkalilauge (z. B. NaHO) und verschliesst das Rohr sofort mit einem guten Propfen. Schüttelt man nun die Lauge in dem Rohre und öffnet dasselbe dann unter Wasser (das zugeschmolzene Ende nach oben haltend), so steigt das Wasser im Rohr. Das infolge Absorption von Kohlensäuregas durch Alkali entstandene Vacuum kann so vollständig sein, dass elektrische Entladungen durch dasselbe nicht hindurchgehen.

direkt von Alkalilösungen unter Bildung von Salzen absorbirt zu werden. Hierbei zeigt sich aber auch ein wesentlicher Unterschied der Kohlensäure von der Salpetersäure HNO^3 und anderen einbasischen Säuren, welche mit einwerthigen Metallen (die ein Wasserstoffatom ersetzen), wie K, Na, Ag, Salze bilden, die ein Metallatom enthalten, $NaNO^3$, $AgNO^3$, mit zweiwerthigen [12]), wie Ca, Ba, Pb, dagegen Salze, in die zwei Halogengruppen eingehen, $Ca(NO^3)^2$, $Pb(NO^3)^2$. Die Kohlensäure H^2CO^3 ist eine **zweibasische Säure**, sie enthält in der Molekel zwei Atome Wasserstoff und bildet Salze mit 2 Atomen einwerthiger Metalle, z. B. Na^2CO^3 die Soda, ein neutrales Salz und $NaHCO^3$ das doppelt kohlensaure Natrium ein saures Salz. Wenn also durch M' ein einwerthiges Metall bezeichnet wird, so ist die Zusammensetzung der neutralen kohlensauren Salze (Carbonate): M'^2CO^3 und $M'HCO^3$ die der sauren Salze. Zweiwerthige Metalle M'' geben neutrale Salze der Formel $M''CO^3$, während saure Salze, wie wir weiter unten sehen werden, von solchen Metallen gewöhnlich nicht gebildet werden. Als zweibasische Säure ist die Kohlensäure der Schwefelsäure H^2SO^4 analog [13]), aber während diese letztere zu

---

12) Die Gründe, welche zu der Annahme von ein-, zwei-, drei- und vierwerthigen Metallen zwingen, werden später beim Uebergange von den einwerthigen Metallen (Na, K, Li) zu den zweiwerthigen (Mg, Ca, Ba) auseinandergesetzt werden.

13) Bis in die 40-er Jahre wurden die Säuren nicht nach ihrer Basicität unterschieden. Erst Graham (bei seinen Untersuchungen der Phosphorsäure H^3PO^4) und Liebig (bei der Untersuchung vieler organischen Säuren) erkannten die Existenz von ein-, zwei- und dreibasischen Säuren. Gerhardt und Laurent verallgemeinerten diesen Begriff, indem sie zeigten, dass der Unterschied der Säuren nach ihrer Basicität sich auf viele Reaktionen erstreckt, wobei z. B. die Fähigkeit zweibasischer Säuren mit KHO, NaHO — saure und neutrale Salze und mit Alkoholen RHO — saure und neutrale Ester zu bilden u. s. w. besonders wichtig ist. Gegenwärtig, nachdem die Begriffe der Molekel und des Atoms eine feste Grundlage erhalten, *wird die Basicität einer Säure— als Anzahl der durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffatome in der Säuremolekel definirt.* Wenn die Kohlensäure mit Natrium ein saures und ein neutrales Salz, $NaHCO^3$ und Na^2CO^3, bildet, so zeigt dies, dass das Hydrat H^2CO^3 eine zweibasische Säure ist. Bei den jetzt gebräuchlichen Atomgewichten lässt sich die Zusammensetzung der beiden Salze nicht anders ausdrücken. Als aber die Atomgewichte $C = 6$ und $O = 8$ angenommen wurden und die Formel CO^2 nur die Zusammensetzung, nicht das Molekulargewicht des Kohlensäureanhydrids ausdrückte, war die Formel des neutralen Salzes $Na^2C^2O^6$ oder $NaCO^3$; die Kohlensäure konnte als einbasische Säure gelten und das saure Salz wurde durch die Formel $NaCO^3HCO^3$ ausgedrückt. In den 50-er Jahren herrschten in dieser Hinsicht unter den Chemikern die grössten Meinungsverschiedenheiten, jetzt aber kann, Dank dem Avogadro-Gerhardt'schen Gesetze, in solchen Fragen kein Zweifel mehr aufkommen. Wir müssen noch bemerken, dass längere Zeit die Ansicht herrschte, dass einbasische Säuren $R(OH)$ unfähig seien, in Wasser und Anhydrid zu zerfallen und dass diese Fähigkeit nur den zweibasischen Säuren $R(OH)^2$ zukomme, weil in diesen letzteren die zur Ausscheidung einer Wassermolekel nöthigen Elemente vorhanden seien. So z. B. zersetzen sich H^2SO^4 oder $SO^2(OH)^2$, H^2CO^3 oder $CO(OH)^2$ und ähnl. zweibasische Säuren in Anhydrid RO und Wasser H^2O. Da aber die salpetrige

den energischen oder starken Säuren (wie HNO^3, HCl) gehört, sind in der Kohlensäure die sauren Eigenschaften nur schwach entwickelt, sie gehört zu den wenig energischen oder **schwachen Säuren**. Dieser Begriff ist aber offenbar ein relativer, denn ein feststehendes Maass für die Energie der Säuren ist noch nicht vorhanden[14]). Wenn man

---

Säure HNO^2, die Jodsäure HJO^3, die unterchlorige HClO u. a. einbasische Säuren leicht Anhydride: N^2O^3, J^2O^5, Cl^2O u. s. w. geben, so erweist sich diese Ansicht als irrig, obgleich sie mit den an organischen Säuren beobachteten Thatsachen ziemlich gut übereinstimmt. Uebrigens ist bisher bei keiner zweibasischen Säure die Fähigkeit beobachtet worden, ohne Zerfall in Anhydrid und Wasser, überzudestilliren (selbt H^2SO^4 gibt beim Verdampfen und bei der Destillation SO^3+H^2O), und es ist bekannt, dass überhaupt ein solcher Zerfall besonders leicht in den Fällen stattfindet, wo die Säure schwach, wenig energisch ist, wie z. B. Kohlensäure, salpetrige Säure, Borsäure und unterchlorige Säure.—Als ein dem Methan entsprechendes Hydrat $C(HO)^4 = CO^2 + 2H^2O$, müsste die Kohlensäure vierbasisch sein. Salze, welche diesem Hydrate entsprechen, entstehen aber gewöhnlich nicht, nur einige basische Salze könnten von demselben abgeleitet werden: z. B. $CuCO^3CuO = CCu^2O^4$, da Cu zwei Wasserstoffatomen H^2 entspricht. Unter den Estern (Alkoholverbindungen) der Kohlensäure existiren indessen solche Körper, so z. B. der Orthokohlensäure-Aethylester $C(C^2H^5)^4O^4$, der bei der Einwirkung von Chlorpikrin $C(NO^2)Cl^3$ auf Natriumalkoholat C^2H^5ONa entsteht, bei 158° siedet und das spez. Gew. 0,85 besitzt. Die Bezeichnung *Ortho*kohlensäure für CH^4O^4 ist dem Namen der *Ortho*phosphorsäure PH^3O^4, welche dem Phosphorwasserstoff PH^3 entspricht (s. Kap. XIX), nachgebildet.

14) Seit lange schon war man bestrebt ein *Maass der Affinität* der Säuren und Basen zu einander zu finden. Von den Säuren geben die einen, wie die Schwefelsäure oder die Salpetersäure, relativ beständige, durch Hitze und Wasser schwer zersetzbare Salze; andere, wie die Kohlensäure und die unterchlorige Säure, verbinden sich mit schwachen Basen gar nicht und geben mit den meisten andern Basen leicht zersetzbare Salze. Dasselbe gilt von den Basen, von denen Kali K^2O, Natron Na^2O und Baryt BaO zu den starken gehören — sich mit den schwächsten Säuren verbinden und eine Menge sehr beständiger Salze bilden, während Thonerde Al^2O^3 und Wismuthoxyd als Repräsanten der schwachen Basen gelten können, deren Salze durch Wasser und, wenn die Säure flüchtig ist, auch durch Erhitzen leicht zersetzt werden. Diese Eintheilung der Säuren und Basen in stärkere und schwächere steht mit allen bekannten Thatsachen im Einklange und ist daher in diesem Buche berücksichtigt. In den letzten Jahren ist indessen eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt worden, deren Resultate zwar das höchste Interesse besitzen, aber meiner Ansicht nach nicht unbedingt angenommen werden können. Thomsen, Ostwald u. a. haben vorgeschlagen, die Affinität der Säuren zu den Basen durch Zahlen auszudrücken, welche sich aus dem Grad der gegenseitigen Verdrängung der Säuren in wässerigen Lösungen ergeben. Als Maassstab der Verdrängung dienten den genannten Forschern: 1) die Wärmemenge, welche beim Mengen einer Salzlösung mit der Lösung einer andern, nicht im Salze vorhandenen Säure entwickelt wird (die «Avidität» der Säuren nach Thomsen), 2) die Volumänderung, welche bei dieser Wechselwirkung von Lösungen stattfindet (die «volum-chemische» Methode von Ostwald), 3) die Veränderung des Brechungsindex in Lösungen (Ostwald) u. s. w. Es existirt ausserdem eine Reihe anderer Methoden, welche die Vertheilung der Basen unter den gleichzeitig in einer Lösung vorhandenen Säuren zu bestimmen gestatten. Einige dieser Methoden werden in der Folge beschrieben werden. Alle diese Bestimmungen werden aber in wässerigen Lösungen ausgeführt und man übersieht gewöhnlich die Affinität zum Wasser. Wenn die Base N sich mit den Säuren X und Y ver-

dennoch von dem schwachen Säurecharakter der Kohlensäure spricht, so geschieht es, weil die *Gesammtheit vieler Eigenschaften* dieser

bindet und in Gegenwart beider Säuren sich derart vertheilt, dass $^1/_3$ seiner Menge in Verbindung mit X und $^2/_3$ mit Y erscheint, so schliesst man daraus, dass die Affinität zur Base oder die salzbildende Kraft von Y doppelt so gross ist, als die von X. Wenn aber die Säure X sowol zu N als auch zu Wasser Affinität besitzt, so vertheilt sie sich unter dieselben und, wenn die Affinität von X zum Wasser grösser ist, als die von Y. so kann in Verbindung mit N eine geringere Masse von X, als von Y, erscheinen. Wenn überdiess die Säure X ein saures Salz NX^2 geben kann, die Säure Y aber ein solches Salz nicht bildet, so wird hier die Bestimmung der relativen Energie von X und Y noch irrthümlicher sein, weil die frei werdende Säure X beim Zusatz von Y zu NX ein saures Salz bilden wird. Im 10-ten Kap. werden wir sehen, dass Schwefelsäure und Salpetersäure, bei der Einwirkung auf Natron in schwacher wässeriger Lösung, sich gerade in der Weise vertheilen, wie in unserem Beispiel angenommen war: $^1/_3$ der Base vereinigt sich mit Schwefelsäure, $^2/_3$ mit Salpetersäure. Meiner Ansicht nach bedeutet dies aber noch nicht, dass die Schwefelsäure eine 2-mal geringere Affinität als Salpetersäure zu solchen Basen wie das Natron besitzt, sondern es weist vielmehr auf die grössere Affinität der Schwefelsäure zu Wasser hin. Die Bestimmungen der Vertheilung von Säuren in wässerigen Lösungen zeigen also nur das verschiedene Verhalten der Säuren zu Basen und zu Wasser. Ueberhaupt kann es nicht gelingen, den relativen Grad der Affinität von Säuren zu Basen direkt in wässerigen Lösungen zu bestimmen, so lange man das Verhalten der Säuren, Basen und Salze zum Wasser ausser Acht lässt und das Wasser, das selbst mit den verschiedensten Stoffen salzartige und andere Verbindungen bildet, als inaktives Medium betrachtet. Dies gilt insbesondere für die schwachen Lösungen, welche bei derartigen Untersuchungen meist angewandt werden; in solchen Lösungen ist die Masse des Wassers relativ gross und dasselbe übt daher auch bei geringer Affinität einen bedeutenden Einfluss aus, da hier einerseits das Prinzip der Massenwirkung zur Geltung kommt und andererseits das Wasser selbst ein salzbildendes Oxyd ist.

Aus dem Gesagten ergibt sich also, dass das Studium der Vertheilung der salzbildenden Elemente in *wässerigen Lösungen*, ungeachtet des hohen selbstständigen Interesses dieser Forschungen, schwerlich zur Bestimmung des gegenseitigen Affinitätsgrades von Säuren und Basen führen kann Dasselbe gilt auch von den Bestimmungen der Energie der Säuren durch Messung *der galvanischen Leitungsfähigkeit schwacher Lösungen*. Diese von Arrhenius (1884) vorgeschlagene Methode ist in ausgedehntem Maasse von Ostwald (Lehrbuch d. allgemeinen Chemie, II, 1887) angewandt worden und gründet sich darauf, dass die sogen. molekularen galvanischen Leitungsfähigkeiten schwacher Lösungen verschiedener Säuren (I) sich ebenso verhalten, wie die nach einer der oben beschriebenen Methoden ermittelten Werthe für die Vertheilung der Säuren unter Basen (II) und wie die Werthe, welche sich für die Reaktionsgeschwindigkeiten ergeben (III), z. B. aus der Zersetzungsgeschwindigkeit der Methylester (in Alkohol und Säure) oder der Geschwindigkeit der Inversion von Rohrzuker (seine Spaltung in Glykosen). Nachstehende Tabelle bringt diese drei Zahlenreihen, wobei die Energie der Salzsäure = 100 gesetzt ist:

		I	II	III
Salzsäure	HCl	100	100	100
Bromwasserstoffsäure . .	HBr	101	89	105
Salpetersäure	HNO^3	100	100	96
Schwefelsäure	H^2SO^4	65	49	74
Ameisensäure.	CH^2O^2	2	4	1
Essigsäure.	$C^2H^4O^2$	1	2	1
Oxalsäure	$C^2H^2O^4$	20	24	18
Phosphorsäure	PH^3O^4	7	—	6

Säure einen Schluss auf den Grad ihrer Energie zulässt. Mit den so energischen Basen wie NaHO und KHO bildet die Kohlensäure in Wasser lösliche, neutrale Salze, deren Reaktion (auf Pflanzenfarbstoffe) aber alkalisch ist und die in sehr vielen Fällen ebenso wie die freien Alkalien selbst wirken[15]). Nur die sauren Salze $NaHCO^3$ und $KHCO^3$ reagiren auf Lakmus neutral, trotzdem sie, gleich den Säuren, Wasserstoff enthalten, der durch Metalle ersetzbar ist. Saure Salze solcher Säuren wie die Schwefelsäure, z. B. $NaHSO^4$, besitzen dagegen deutlich saure Reaktion. Dies zeigt, dass die Kohlensäure die stark basischen Eigenschaften der Alkalien KHO und NaHO nicht zu sättigen vermag. Mit schwachen Basen, wie die Thonerde Al^2O^3, verbindet sich die Kohlensäure gar nicht und, wenn z. B. zu einer konzentrirten Lösung von schwefelsaurem Aluminium $Al^2(SO^4)^3$ eine konzentrirte Sodalösung Na^2CO^3 zugegossen wird, so entsteht nicht kohlensaures Aluminium $Al^2(CO^3)^3$, wie im Sinne der gewöhnlichen doppelten Umsetzungen der Salze zu erwarten wäre, sondern Aluminiumhydroxyd und Kohlensäuregas, in welche dieses Salz in Gegenwart von Wasser zerfällt: $Al^2(CO^3)^3 + 3H^2O = Al^2(OH)^6 + 3CO^2$. Schwache Basen sind also selbst bei gewöhnlicher Temperatur nicht im Stande Kohlensäure zu binden. Ebenso erklärt es sich, dass Basen von mittlerer Energie zwar kohlensaure Salze bilden, diese Salze aber beim Erhitzen leicht zersetzt werden, wie z. B. das kohlensaure Kupfer $CuCO^3$ (s. Einleitung) und sogar das kohlen-

---

Die nahe Uebereinstimmung dieser nach so verschiedenen Methoden erhaltenen Zahlenreihen ist offenbar für das gegenseitige Verhältniss der verschiedenen Erscheinungen ausserordentlich lehrreich, aber es kann meiner Ansicht nach auf Grund derselben noch nicht behauptet werden, dass die erwähnten Methoden thatsächlich die Affinität, welche zwische Basen und Säuren wirkt, bestimmen lassen, da, wir wiederholen es, die Wirkung des Wassers nicht aus dem Auge gelassen werden darf. Solange also die Theorie der Lösungen nicht definitiv ausgearbeitet ist, müssen solche Resultate mit der grössten Vorsicht aufgenommen werden; sie gehören daher bis jetzt in die speziellen, der chemischen Mechanik gewidmeten Werke. Die Lösung der uns beschäftigenden Frage durch andere genaue Methoden indessen lässt sich jetzt schon erwarten und wir werden später, bei Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeit noch darauf zurückkommen.

Für die Kohlensäure ist der Energiegrad bis jetzt noch nach keiner der oben angeführten Methoden bestimmt worden.

15) Beim Waschen von Geweben mit Aetzalkalien, z. B. NaHO, in verdünnten Lösungen werden Fettsubstanzen entfernt. Ebenso wirken auch Lösungen von kohlensauren Alkalien, z. B. Soda Na^2CO^3, und endlich auch die Seifen, welche ebenfalls Verbindungen schwacher Säuren (Fett- oder Harzsäuren) mit Alkalien darstellen. Alle diese Substanzen werden in der Technik und überhaupt in der Praxis zum Bleichen und Reinigen von Geweben benutzt; Soda und Seifen erhalten aber vor den Aetzalkalien den Vorzug, da ein Ueberschuss dieser letzteren auf das Gewebe zerstörend einwirkt. In den wässerigen Lösungen von Seifen, sowie von Soda, befindet sich ein Theil des Alkalis möglicherweise in freiem Zustande als Aetzalkali, indem das Wasser mit den schwachen Säuren in Konkurrenz tritt und das Alkali sich zwischen den letzteren und dem Wasser vertheilt.

saure Calcium $CaCO^3$. Nur die neutralen kohlensauren Salze (nicht die sauren) der stärksten Basen, wie Kali und Natron, können bis zur Rothgluth erhitzt werden, ohne dass sie sich zersetzen. Die sauren Salze, wie z. B. $NaHCO^3$, werden schon beim Erwärmen ihrer Lösungen unter Ausscheidung von Kohlensäuregas zersetzt: $2NaHCO^3 = Na^2CO^3 + H^2O + CO^2$. Die Wärmemengen, welche bei der Vereinigung der Kohlensäure mit Basen frei gesetzt werden, deuten ebenfalls auf den schwachen Säurecharakter derselben hin; diese Mengen sind bedeutend geringer, als bei energischen Säuren. So z. B. entwickeln in schwacher Lösung 40 g NaHO beim Sättigen (Bildung von neutralem Salz) mit Schwefelsäure, Salpetersäure und überhaupt energischen Säuren von 13 bis 15 grosse Calorien, mit Kohlensäure dagegen nur 10 Cal.[16]).

---

16) Obgleich die Kohlensäure zu den schwachen Säuren gehört, so gibt es doch eine Anzahl von Säuren, die offenbar noch schwächer sind, so z. B. der Schwefelwasserstoff, die Blausäure, die unterchlorige Säure, viele organische Säuren u. s. w. Verbindungen von Basen, wie die Thonerde, oder von so schwachen Säuren, wie die Kieselerde, mit Alkalien werden in wässrigen Lösungen von der Kohlensäure zersetzt; beim Glühen dagegen, also bei Abwesenheit von Wasser, verdrängen solche Basen und Säuren ihrerseits die Kohlensäure aus ihren Salzen. Dies zeigt auf das deutlichste den Einfluss der Reaktionsbedingungen und der Eigenschaften der entstehenden Körper. Am einfachsten lassen sich diese auf den ersten Blick so komplizirten Verhältnisse verstehen, wenn wir annehmen, dass überhaupt zwei Salze MX und NY sich stets mehr oder weniger zu zwei anderen Salzen MY und NX umsetzen und wenn wir die Eigenschaften der hierbei entstehenden Körper in Betracht ziehen. So z. B. gibt Na^2SiO^3 in wässriger Lösung mit CO^2 eine gewisse Menge von Na^2CO^3 und SiO^2, letztere ist aber ein Kolloid und wird aus der Lösung ausgeschieden, somit kann eine neue Menge von Na^2SiO^3 durch CO^2 zersetzt werden und die Zersetzung so lange weitergehen, bis alles SiO^2 ausgeschieden und Na^2CO^3 entstanden ist. Im geschmolzenen Zustande tritt mit diesen Körpern das Umgekehrte ein. Na^2CO^3 gibt mit SiO^2 eine gewisse Menge von CO^2 und Na^2SiO^3, die Kohlensäure entweicht, da sie ein Gas ist; im zurückbleibenden Gemisch findet von neuem Wechselzersetzung statt, was so lange dauert, bis alles CO^2 ausgeschieden und nur Na^2SiO^3 zurückgeblieben ist. Wenn dagegen keiner der entstehenden Körper aus dem Reaktionsbereich entfernt wird, so findet Vertheilung statt. Die Kohlensäure ist wol eine schwache Säure, aber nicht aus diesem Grunde, sondern weil sie ein Gas ist, wird sie aus den Lösungen ihrer Salze durch die meisten löslichen Säuren verdrängt. Es ist nicht richtig, diese Verdrängung durch die geringe Energie der Kohlensäure zu erklären, wie dies öfters geschieht; dieselbe hängt nur von den Eigenschaften des Kohlensäuregases und seiner Verbindungen ab. So z. B. scheidet Essigsäure aus allen kohlensauren Salzen Kohlensäuregas aus, unter gewissen Bedingungen aber verdrängt dieses Gas die Essigsäure aus ihren Salzen. Löst man z. B. essigsaures Kali in *Weingeist* und leitet in die Lösung Kohlensäuregas, so wird Essigsäure frei, während in Weingeist unlösliches kohlensaures Kalium (Potasche) sich ausscheidet. In wässriger Lösung findet die umgekehrte Umsetzung statt. Offenbar wird der Verlauf doppelter Umsetzungen von den Eigenschaften der entstehenden und reagirenden Körper ebenso beeinflusst, wie von dem Grad der Affinität. Ungeachtet seines schwachen Säurecharakters zersetzt das Kohlensäuregas einige Salze in ihren Lösungen, wie dies schon aus den Untersuchungen Ssetschenow's über die Löslichkeit der Kohlensäure in Salzlösungen

Die meisten kohlensauren Salze sind in Wasser unlöslich, daher geben die Lösungen der löslichen kohlensauren Alkalien: Na^2CO^3, K^2CO^3, $(NH^4)^2CO^3$ in den Lösungen der meisten anderen Salze, MX oder $M''X^2$, Niederschläge unlöslicher Carbonate der Metalle M (einwerthige, H ersetzende) oder M'' (zweiwerthige, H^2 ersetzende), nämlich M^2CO^3 oder $M''CO^3$. So z. B. entsteht aus den Lösungen von $BaCl^2$ und Na^2CO^3 ein Niederschlag von kohlensaurem Baryum $BaCO^3$. Daher enthalten auch die meist aus w..sserigen Lösungen entstandenen Gesteine so h..ufig kohlensaure Salze, wie: $CaCO^3$, $FeCO^3$, $MgCO^3$ u. s. w.

Wie das Wasser, so entsteht auch das Kohlensäuregas aus seinen Elementen unter bedeutender Wärmeentwickelung und zeichnet sich, wie jenes, durch grosse Beständigkeit aus. Nur wenige Stoffe vermögen dem Kohlensäuregas seinen Sauerstoff zu entziehen. Indessen gibt es einige Metalle, z. B. Magnesium, Kalium und ähnliche, welche in diesem Gas brennen, wobei Kohle ausgeschieden wird und das entsprechende Oxyd entsteht. Wird ein Gemenge von Kohlensäuregas und Wasserstoff durch ein glühendes Rohr geleitet, so beobachtet man Bildung von Wasser und Kohlenoxyd: $CO^2 + H^2 = CO + H^2O$. Diese Umwandlung erleidet jedoch nur ein Theil des Kohlensäuregases und es resultirt daher ein Gemisch von CO^2, CO, H^2 und H^2O, das von der Hitze nicht weiter verändert wird [17]). Auch

(Kap. I, Anm. 38) hervorgeht. Selbstverständlich spielt auch die relative Energie der Säuren und Basen in diesen Fällen eine Rolle, aber sie ist es nicht allein, die den Verlauf der Reaktionen bestimmt. Bei Betrachtung der Vertheilung und der Reaktionsgeschwindigkeit werden wir auf diese Frage noch zurückkommen. Die im Vorhergehenden angedeuteten Prinzipien der Auffassung chemischer Umsetzungen sind heute allgemein anerkannt; sie wurden im Anfange dieses Jahrhunderts zuerst von Berthollet aufgestellt und werden im nächsten Kapitel ausführlicher besprochen werden.

17) Wasserstoff und Kohlenstoff besitzen eine annähernd gleiche Affinität zu Sauerstoff; die Affinität des Wasserstoffs mag etwas grösser sein, da beim Verbrennen von Kohlenwasserstoffen zuerst ihr Wasserstoff sich mit Sauerstoff verbindet. Bis zu einem gewissen Grade lässt sich die Gleichheit der Affinität aus den entwickelten Wärmemengen folgern. Bei der Vereinigung von gasförmigem H^2 mit einem Atom Sauerstoff O werden 69 grosse Calorien entwickelt, wenn das entstehende Wasser in den flüssigen Zustand übergeht. Bleibt das Wasser in Form von Gas (Dampf), so wird die entwickelte Wärmemenge um die latente Verdampfungswärme vermindert und beträgt 58 Cal. Wenn Kohle (in festem Zustande) sich mit $O^2 = 32$ zu gasförmigem CO^2 verbindet, so werden etwa 97 Cal. frei. Könnte der Kohlenstoff im gasförmigen Zustande, wie der Wasserstoff und wie dieser mit einem Gehalt von zwei Atomen C^2 in der Molekel angewandt werden, so würde eine bedeutend grössere Wärmemenge entwickelt, und zwar würde, nach der Analogie mit anderen Körpern, deren Molekeln beim Uebergange aus dem festen in den gasförmigen Zustand etwa 10—15 Cal. aufnehmen, die durch Verbrennung von gasförmigem Kohlenstoff zu gasförmigem CO^2 entwickelte Wärmemenge nicht weniger als 110 Cal. betragen, also ungefähr doppelt so viel, als bei der Entstehung von H^2O. Da die Molekel CO^2 doppelt so viel Sauerstoff enthält, als die Molekel H^2O, so entwickelt der Sauerstoff bei der Vereinigung mit Wasserstoff, wie auch mit Kohlenstoff, ungefähr gleiche Wärmemengen.

beim Glühen für sich allein wird das Kohlensäuregas theilweise zu Kohlenoxyd und Sauerstoff zersetzt. Deville wies diese Zersetzung nach, indem er Kohlensäuregas durch ein langes glühendes, mit Porzellanscherben gefülltes Rohr bei einer Temperatur von 1300° streichen liess. Bei rascher Abkühlung vereinigten sich zwar die Zersetzungsprodukte — Kohlenoxyd, Kohle und Sauerstoff — theilweise wieder, aber es gelang einen Theil derselben auch aufzusammeln. Dieselbe Spaltung des Kohlensäuregases in Kohlenoxyd und Sauerstoff wird beim Durchschlagen elektrischer Funken durch das Gas (z. B. in einem Eudiometer) beobachtet. Die Zersetzung ist von einer Volumzunahme begleitet, da 2 Vol. CO^2 — 2 Vol. CO und 1 Vol. O geben. Die Zersetzung geht nur bis zu einer gewissen Grenze und hört sodann auf (nachdem weniger als $^1/_3$ des Kohlensäuregases zersetzt ist), es resultirt ein Gemisch von CO^2, CO und O^2, das von den Funken nicht weiter verändert wird. Dieses Verhalten erklärt sich vollkommen dadurch, dass die Reaktion umkehrbar ist, denn wird das Kohlensäuregas aus dem Gemenge entfernt, so bewirkt ein Funken in dem zurückbleibenden Gas Explosion und das Kohlenoxyd verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Kohlensäuregas. Entfernt man dagegen aus demselben Gemenge den Sauerstoff und lässt wieder Funken durchschlagen, so geht die Zersetzung von CO^2 weiter und auf diese Weise kann schliesslich alles Kohlensäuregas zersetzt werden. Um den Sauerstoff aus dem Gasgemenge zu entfernen, lässt man ihn durch Phosphor absorbiren. Diese Beispiele zeigen, dass ein bestimmtes Gemenge sich verändernder Körper ein stabiles Gleichgewicht besitzen kann, das aufgehoben wird, sobald man einen der Bestandtheile entfernt. Es ist dies ein spezieller Fall der Massenwirkung. Da ferner das brennbare Kohlenoxyd bei rascher Abkühlung des Gemenges der Zersetzungsprodukte nicht Zeit hat sich mit dem Sauerstoff zu verbinden, wie dies bei allmählicher Abkühlung bis zur vollständigen Umwandlung des Kohlenoxydes in Kohlensäuregas geschieht, so zeigt sich hier, wie in allen chemischen Erscheinungen auch der Einfluss der Zeit, d. h. die Existenz einer für jeden einzelnen Fall bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit.

Obgleich das Kohlensäuregas beim Glühen unter Bildung von Sauerstoff zersetzt wird, ist es bei gewöhnlicher Temperatur, wie

---

Wir haben also hier dasselbe Verhältniss, wie in Bezug auf die ebenfalls aus den Wärmetonungen sich ergebenden Affintätsgrössen von H, Fe und Zn zu Sauerstoff (Kap. II, Anm. 7). Daher ist auch hier, wie bei H und Fe, eine Vertheilung des Sauerstoffs unter H und C zu erwarten, wenn diese beiden letzteren gegenüber dem Sauerstoff im Ueberschuss vorhanden sind, während ein Ueberschuss von Kohlenstoff das Wasser und ein Ueberschuss von Wasserstoff die Kohlensäure zersetzen muss. Wenn nun auch in diesem und in anderen einzelnen Fällen solche Erscheinungen eine genügende Erklärung finden, so fehlt es doch bei dem heutigen Stande der Wissenschaft an einer den ganzen Gegenstand umfassenden Theorie.



das Wasser, ein unveränderlicher Stoff. Um so merkwürdiger ist die Zersetzung des Kohlensäuregases in den Pflanzen, wobei der gesammte Sauerstoff desselben in freiem Zustande ausgeschieden wird. Der Mechanismus dieser Zersetzung besteht darin, dass Wärme und Licht, welche von den Pflanzen aufgenommen werden, die zur Spaltung des Kohlensäuregases erforderliche Energie hergeben. Wie aber der Prozess der Umwandlung des Kohlensäuregases in Sauerstoff und die in den Pflanzen verbleibenden Kohlenhydrate (Kap. VIII) vor sich geht und welche einzelne Zwischenreaktionen zu diesem Resultat führen, ist bis jetzt noch nicht aufgeklärt. Es ist bekannt, dass das in vielen Hinsichten dem Kohlensäuregas CO^2 analoge Schwefligsäuregas SO^2 bei der Einwirkung von Licht (oder auch beim Glühen) Schwefel und Schwefelsäureanhydrid (in Gegenwart von Wasser — Schwefelsäure) gibt; für das Kohlensäuregas ist eine solche Zersetzung nicht beobachtet worden, dasselbe bildet keine höhere Oxydationsstufe. Vielleicht liegt übrigens gerade hierin die Ursache der Ausscheidung des Sauerstoffes bei dem uns beschäftigenden Prozesse. Andererseits ist bekannt, dass in den Pflanzen stets **organische Säuren** enthalten sind; diese Säuren müssen aber, wie alle ihre Reaktionen zeigen, als Abkömmlinge der Kohlensäure betrachtet werden. Möglicherweise wird die von den Pflanzen absorbirte Kohlensäure zunächst in organische Säuren übergeführt, aus denen dann alle zusammengesetzten Pflanzenstoffe entstehen. Manche organische Säuren kommen in den Pflanzen in bedeutenden Mengen vor, so z. B. die Weinsäure $C^4H^6O^6$ in dem Traubensaft und im Safte vieler anderer sauren Früchte; die Aepfelsäure $C^4H^6O^5$ — in unreifen Aepfeln und sogar in grösserer Menge in Vogelbeeren; die Citronensäure $C^6H^8O^7$ — im sauren Saft der Citrone, in Stachelbeeren, Moosbeeren u. a.; die Oxalsäure $C^2H^2O^4$—im Sauerrampfer, dem Sauerklee u. a. Diese Säuren sind in den Pflanzen theils in freiem Zustande, theils als Salze vorhanden; so z. B. findet sich die Weinsäure in den Weintrauben in Form des Salzes $C^4H^5KO^6$, das in den Apotheken unter dem Namen Cremor tartari gebraucht wird, im unreinen Zustande aber den Namen Weinstein führt. Im Sauerklee ist das sogen. Kleesalz C^2HKO^4, ein Kaliumsalz der Oxalsäure enthalten. — Zwischen dem Kohlensäuregas und diesen organischen Säuren besteht ein unverkennbarer Zusammenhang: unter gewissen Bedingungen bilden sie alle Kohlensäuregas und können wiederum alle unter Mitwirkung dieses Gases aus Körpern dargestellt werden, welche durchaus keine sauren Eigenschaften besitzen. Den besten Beweis ergeben die folgenden Beispiele. Wird die Essigsäure $C^2H^4O^2$, welche im gewöhnlichen Essig enthalten ist, im dampfförmigen Zustande durch ein glühendes Rohr geleitet, so zerfällt sie in Kohlensäuregas und Methan $= CO^2 + CH^4$. Umgekehrt lässt sich aber aus diesen Körpern auch wieder Essigsäure gewinnen. Wenn

nämlich im Methan (auf indirektem Wege) ein Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt wird, so entsteht die Verbindung CH^3Na, die unmittelbar Kohlensäuregas absorbirt und essigsaures Salz bildet: $CH^3Na + CO^2 = C^2H^3NaO^2$. Aus diesem Salze lässt sich die Essigsäure auf dieselbe Weise darstellen, wie die Salpetersäure aus Salpeter. Die Essigsäure zerfällt also in Sumpfgas und Kohlensäuregas und kann aus diesen Gasen wieder dargestellt werden. Der Wasserstoff des Sumpfgases besitzt durchaus nicht die Eigenschaft des Wasserstoffs der Säuren, durch Metalle ersetzt zu werden, denn das Gas selbst zeigt in keiner Weise den Charakter einer Säure; wenn es aber mit den Elementen des Kohlensäuregases in Verbindung tritt, so verwandelt es sich in eine Säure. Ebenso zeigt sich bei allen andern organischen Säuren, dass sie ihren Säurecharakter den Elementen des Kohlensäuregases verdanken. Es gibt daher keine einzige organische Säure, deren Molekel weniger Sauerstoff enthielte, als die Molekel des Kohlensäuregases; alle enthalten mindestens zwei Atome Sauerstoff. Um den Zusammenhang zwischen der Kohlensäure H^2CO^3 und den verschiedenen organischen Säuren und die Ursache des sauren Charakters dieser letzteren zu erkennen, ist es am einfachsten, auf das Substitutionsgesetz zurückzugreifen, welches uns schon das Verhältniss der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zu seinen Wasserstoffverbindungen (Kap. VI) und aller Kohlenwasserstoffe zum Methan (Kap. VIII) aufgeklärt hat. — Wenn eine Kohlenwasserstoffverbindung A gegeben ist, die keinen Säurecharakter besitzt, aber mit Kohlenstoff verbundenen Wasserstoff enthält, wie die Kohlenwasserstoffe, so können die Verbindungen ACO^2, $A2CO^2$, $A3CO^2$ u. s. w. entstehen, von denen die erste ein-, die zweite zwei, die dritte dreibasisch u. s. w. sein wird, indem also jede Kohlensäuremolekel einem Wasserstoffatom die Fähigkeit verleiht, durch Metalle in derselben Weise ersetzbar zu werden, wie der Wasserstoff der Säuren. Wir müssen daher in den organischen Säuren das Vorhandensein der Gruppe HCO^2, welche **Carboxyl** genannt wird, annehmen. Wenn aber, wie wir soeben gesehen, der Eintritt von CO^2 die Basicität der Säure vergrössert, so bewirkt der Austritt jeder solchen Gruppe eine Verminderung der Basicität. So z. B. geben die Oxalsäure $C^2H^2O^4$ und die Phtalsäure $C^8H^6O^4$ —beide zweibasische Säuren — unter Ausscheidung von CO^2 (was direkt geschieht) einbasische Säuren — die Ameisensäure CH^2O^2 und die Benzoësäure $C^7H^6O^2$. Die Natur der Carboxylgruppe wird auf Grund des Substitutionsgesetzes sofort klar. Nach dem im Kap. V und VIII Angeführten ist CO^2 nichts anderes, als CH^4, im welchem H^4 durch O^2 ersetzt ist, und das Hydrat der Kohlensäure H^2CO^3 ist $CO(OH)^2$ oder Methan, in welchem 2 Wasserstoffatome durch zwei Hydroxylgruppen und die zwei übrigen Wasserstoffatome durch ein Atom Sauerstoff ersetzt sind. Die Carboxylgruppe CO(OH) oder HCO^2 ist demnach der Theil der Kohlensäuremolekel, welcher

(OH) und folglich auch H äquivalent ist; es ist der monovalente Rest der Kohlensäure, der ein Wasserstoffatom ersetzen kann. Die Kohlensäure selbst ist zweibasisch, ihre beiden Wasserstoffe sind durch Metalle ersetzbar; folglich muss im Carboxyl, welches eines der Wasserstoffatome der Kohlensäure enthält, dieser Wasserstoff ebenfalls durch Metalle ersetzt werden können. Wenn daher 1,2... n Atome nicht metallischen Wasserstoffes durch 1,2... n Carboxylgruppen ersetzt werden, so müssen 1,2... n basische Säuren entstehen. *Die organischen Säuren sind demnach Produkte der Substitution von Wasserstoff durch Carboxyl in Kohlenwasserstoffen* [18]). Wird in

18) Dem CO^2, als Anhydrid einer schwachen zweibasischen Säure, entspricht die Carboxylgruppe, welche Wasserstoff in Kohlenwasserstoffen ersetzt und dadurch diesen letzteren den Charakter relativ schwacher Säuren verleiht. Dagegen ist SO^3 das Anhydrid einer starken zweibasischen Säure uud die entsprechende *Sulfoxyl*gruppe $SO^2(OH)$, welche ebenfalls in Kohlenwasserstoffen Wasserstoff ersetzt, gibt daher relativ energische *Sulfosäuren*. Dem Benzol C^6H^6 entsprechen die Benzoesäure $C^6H^5(CO^2H)$ und die Benzolsulfosäure $C^6H^5(SO^2OH)$. Wie die Substitution von H durch Methyl CH^3 einer Addition von CH^2 und die Substitution von H durch Carboxyl COOH einer Addition von CO^2 gleich kommt, so ist auch die Substitution von H durch Sulfoxyl einer Addition von SO^3 gleich. In der That kann die Vereinigung von SO^3 mit Kohlenwasserstoffen direkt stattfinden, z. B: $C^6H^6 + SO^3 = C^6H^5(SO^3H)$.

Wir haben gesehen (Kap. VIII), dass die Konstitution der Kohlenwasserstoffe durch die Substitution von Wasserstoff durch die Methanreste CH^3, CH^2, CH und C erklärt werden muss, dass also die Wasserstoffatome mit bestimmten Kohlenstoffatomen in Verbindung stehen. Dasselbe muss auch von den Gruppen OH, CO^2H u. a. angenommen werden Hierbei ist es aber von Wichtigkeit, dass ein Kohlenstoffatom H^4, H^3, H^2 oder mehrere CH^3, Cl u. s. w. binden kann, dagegen nie mehr als einen Hydroxylrest. Daher existiren keine Alkohole von der Zusammensetzung $CH^2(OH)^2$ oder $C^2H^4(OH)^4$.

Die Substitution von Wasserstoff in Kohlenwasserstoffen durch Carboxyl oder Sulfoxyl führt zur Bildung von Säuren, da die ursprünglichen Säuren, welchen diese Reste entsprechen, — H^2CO^3 und H^2SO^4 — zweibasisch sind. Die einbasische Salpetersäure kann einen solchen Rest nicht geben. Ihr Rest NO^2 enthält keinen Wasserstoff und verleiht daher den Kohlenwasserstoffen, in welche er substituirend eintritt, keinen Säurecharakter, obgleich er sich zur Salpetersäure $NO^2(OH)$ ebenso verhält, wie das Carboxyl zur Kohlensäure.

Aus den von Thomsen bestimmten Verbrennungswärmen der Säuren RCO^2 (R — ein Kohlenwasserstoff) in *Dampfform* und den Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe R selbst, ergibt sich, dass die Bildung der Säuren RCO^2 aus $R + CO^2$ immer von einer *geringen* Aufnahme oder Entwickelung von Wärme begleitet ist. Die Verbrennungswärmen (in grossen Calorien), auf Molekularmengen bezogen, sind folgende:

R =	H^2	CH^4	C^2H^6	C^6H^6
Verbrennungswärme von R	68,4	212	370	777
» » RCO^2	69,4	225	387	766

Dem Wasserstoff H^2 entspricht die Ameisensäure CH^2O^2, dem Benzol C^6H^6 die Benzoësäure $C^7H^6O^2$. Die für diese letzteren zwei Körper angeführten Verbrennungswärmen beziehen sich auf den festen Zustand und sind von Stohmann bestimmt. Die Verbrennungswärme der Ameisensäure beträgt nach Stohmann im flüssigen Zustande 59 Cal., in Dampfform 64,6 Cal. Der letztere Werth ist bedeutend geringer, als der von Thomsen gefundene.

einem Grenzkohlenwasserstoff C^nH^{2n+2} ein Wasserstoff durch Carboxyl ersetzt, so entsteht eine einbasische gesättigte (fette) Säure: $C^nH^{2n+1}(CO^2H)$, wie z. B. die Ameisensäure HCO^2H, die Essigsäure CH^3CO^2H,... die Stearinsäure $C^{17}H^{35}CO^2H$ u. s. w. Bei zweimaliger Substitution durch Carboxyl entstehen zweibasische Säuren: $C^nH^{2n}(CO^2H)(CO^2H)$, wie z. B. Oxalsäure (n = o), Malonsäure (n = 1), Bernsteinsäure (n = 2) u. s. w. Dem Benzol C^6H^6 entsprechen: die Benzoësäure $C^6H^5(CO^2H)$, die Phtalsäure $C^6H^4(CO^2H)^2$ (mit ihren Isomeren) u. s. w. bis zur Mellithsäure $C^6(CO^2H)^6$; in allen diesen Säuren ist die Basicität gleich der Anzahl der Carboxylgruppen. Wenn auf Grund des Substitutionsgesetzes die Existenz von Isomeren und ihre Konstitution sich bei den Kohlenwasserstoffen erklären liess, so muss dies auch bei den organischen Säuren der Fall sein. Wenn in den Kohlenwasserstoffen Wasserstoff durch Chlor, Hydroxyl u. s. w. ersetzt werden kann, so ist dieselbe Substitution auch in den organischen Säuren möglich. Hieraus ergibt sich, dass die Zahl dieser Verbindungen und ihrer Umwandlungen eine ausserordentlich grosse ist. Die ausführliche Behandlung dieses höchst interessanten Gegenstandes gehört aber in die organische Chemie.

Kohlenoxyd, CO. Dieses Gas bildet sich jedesmal, wenn die Verbrennung eines kohlenstoffhaltigen Stoffes in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von glühender Kohle stattfindet; die Kohle wird durch die Luft zunächst zu Kohlensäure oxydirt, aber das Kohlensäuregas gibt beim Zusammentreffen mit glühender Kohle die Hälfte seines Sauerstoffs an letztere ab und bildet Kohlenoxyd: $CO^2 + C = 2CO$. Daher kann man Kohlenoxyd erhalten, indem man Kohlensäuregas über glühende Kohle leitet; das überschüssige Kohlensäuregas wird durch Alkalilauge entfernt, welche nur das Kohlensäuregas, nicht aber das Kohlenoxyd absorbirt. Auf dieser Erscheinung beruht auch die Bildung von Kohlenoxyd in unseren gewöhnlichen Zimmeröfen gegen Ende der Verbrennung, wenn alles Brennmaterial in Kohle umgewandelt ist und die einströmende Luft über eine grosse Oberfläche glühender Kohlen streicht; man beobachtet dann die blaue Flamme von brennendem CO. Kohlenoxyd bildet sich auch bei der Meilerverkohlung, in Kohlenbecken, in denen viel Kohle aufgeschichtet ist, und unter ähnlichen Umständen. Dieselbe Umwandlung von Kohlensäure in Kohlenoxyd findet häufig bei metallurgischen Prozessen statt, z. B. bei der Gewinnung von Roheisen aus Erzen, insbesondere in hohen, sogen. Schachtöfen und Schmiedeherden, wo die Luft von unten eintritt und eine hohe Schicht von Kohle durchstreichen muss. Auf diese Weise erhält man Flammenfeuer vermittelst eines Heizmaterials, das an und für sich ohne Flamme verbrennt, wie Anthracit, Koks, Holzkohle. Auf dem nämlichen Prinzip beruht die Heizung mittelst **Generatoren**, d. h. Apparaten, in

welchen aus festem Heizmaterial — gasförmiges Kohlenoxyd gewonnen wird, [19]). Bei der Umwandlung von 1 Th. Kohle in Kohlenoxyd werden 2420 Wärmeeinheiten entwickelt, beim Verbrennen derselben Kohle zu Kohlensäuregas dagegen 8080. Wenn daher Kohle zuerst in Kohlenoxyd übergeführt wird, so erhält man ein

19) In Generatoren werden alle Arten von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen in brennbares Gas verwandelt, selbst solche, die in gewöhnlichen Oefen wegen ihrer geringen Dichte. ihres grossen Gehaltes an Wasser oder ihrer nicht brennbaren Beimengungen (die aber Wärme absorbiren), keine hohen Temperaturen geben können, wie z. B. Coniferenzapfen, Torf, minderwerthige Steinkohlensorten u. s. w. Man erhält aus diesen Brennstoffen ein ebenso gutes Gas, wie aus den besten Kohlen, da das Wasser bei der Abkühlung des Gases sich verflüssigt, während die Aschenbestandtheile im Generator zurückbleiben. Die Konstruktion der Generatoren wird durch Fig. 102 und 103 veranschaulicht. Der Brennstoff liegt auf dem Rost A, durch welchen, sowie durch den Aschenfall *B*, die Luft eintritt (entweder infolge

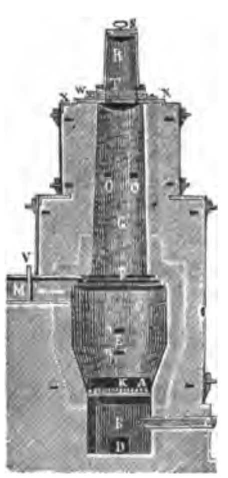


Fig. 102. Generator — Apparat zur Gewinnung von Kohlenoxyd zu Heizzwecken. ¹/₃₀.

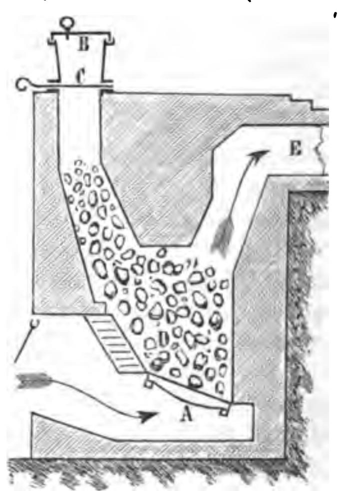


Fig. 103. Schematische Ansicht eines Generators; *A*—Rost, durch welchen Luft eintritt, *BC*—Vorrichtung zum Einschütten von Brennmaterial, *D* — brennende Kohle, *E*—Kanal, durch welchen das Generatorgas in die Feuerung geleitet wird.

des in der Esse des Ofens, in welchem das Gas verbrennt, stattfindenden Zuges oder vermittelst eines Gebläsewerks); die Menge derselben kann durch Schieber genau regulirt werden. Die Oeffnung *K* dient zum Reinigen des Rostes. Die Luft gelangt durch den Rost in den Schacht KFEG, der sich von *F* an nach unten zu erweitert, so dass das Brennmaterial hier bedeutend lockerer liegt. als in den oberen Theilen des Schachtes, und die Gase aus den unteren Theilen durch das Rohr M in der durch einen Pfeil angegebenen Richtung leicht weggeführt werden können. Der Austritt der Gase wird durch den Schieber *V* regulirt; die Oeffnungen *n* und *m* dienen dazu, den Brennstoff von Zeit zu Zeit durchzurühren; durch OO wird der Stand des Brennstoffs beobachtet. Um frischen Brennstoff zuzuschütten, wobei kein Gas entweichen darf, bringt man denselben zunächst in den vom Schieber T verschlossenen Raum R, setzt den Deckel S auf und öffnet dann T, wobei der Brennstoff in den Schacht fällt. Gegenwärtig benutzt man meist Generatoren von der in Fig. 103 schematisch dargestellten Konstruktion.

Gas, das beim Verbrennen auf ein Theil darin enthaltener Kohle 5660 Wärmeeinheiten liefert. Eine solche Umwandlung von festem Heizmaterial in Kohlenoxyd oder Generatorgas, das ein Gemenge von CO (etwa $^1/_3$ dem Volum nach) und Stickstoff ($^2/_3$ Vol.) darstellt, bietet in vielen Hinsichten bedeutende Vortheile. Diese bestehen namentlich darin, dass gasförmiges Heizmaterial leicht vollständig verbrannt werden kann, ohne Ueberschuss an Luft, welcher die Temperatur erniedrigen [20]) würde, während eine vollständige Verbrennung von festem Heizmaterial ohne diesen Luftüberschuss nicht erreichbar ist. Gase, wie CO, welche sich innig mit der Luft vermischen, verbrennen ohne einen Ueberschuss an letzterer. Wenn diese Luft ausserdem vorgewärmt wird unter Benutzung der Wärme, welche sonst im Rauche verloren geht [21]), so können mit Hilfe von Generatorgas sehr hohe Temperaturen (etwa 1800°) erreicht werden, bei welchen Platin geschmolzen werden kann [22]). Solche *Regenarativöfen* werden bei technischen Prozessen, welche hohe Hitzegrade

20) Ein Luftüberschuss erniedrigt die Temperatur, indem die Luft selbst erwärmt wird (wie in Kap. III erklärt). In gewöhnlichen Heizanlagen übertrifft die zugeführte Luftmenge die zu Verbrennung erforderliche um das 3 bis 4 fache. In den besten Feuerungen (mit Rost, regulirtem Luftzutritt und entsprechendem Zuge des Schornsteins) muss dennoch doppelt so viel Luft zugeführt werden, als die Verbrennung erfordert—im andern Falle enthält der Rauch viel Kohlenoxyd.

21) Wenn bei einem technischen Prozess eine Temperatur von 1000° nöthig ist, so verlässt der Rauch den Herd mit dieser oder einer höheren Temperatur und eine grosse Wärmemenge geht verloren. Um den Luftzug zu bewirken genügt es im Rauchfang eine Temperatur von 100—150° zu haben, die übrige Wärme des Rauches kann also utilisirt werden. Dies geschieht, indem man mittelst der Rauchgase Dampfkessel oder andere Apparate erhitzt. Das Vorwärmen der Luft bildet aber die beste Methode zur Utilisation der Rauchwärme, denn es ermöglicht, eine höhere Temperatur, schnellere Erhitzung und Ersparniss an Brennstoff zu erreichen.

22) Die Regenerativöfen wurden von den Gebr. Siemens in den 60-er Jahren in die verschiedensten technischen Prozesse eingeführt und bilden den wichtigsten Fortschritt der Heiztechnik, besonders da, wo es sich um Erhaltung hoher Temperaturen handelt. Das Prinzip besteht in folgendem: die aus dem Ofen austretenden Verbrennungsprodukte werden in eine mit Ziegelsteinen gefüllte Kammer (I) geleitet, geben ihre Wärme den Ziegelsteinen ab und entweichen in den Schornstein. Nachdem die Ziegelsteine erhitzt sind, werden die Rauchgase in eine zweite ebensolche Kammer (II) geleitet, während durch I die zur Verbrennung von Generatorgasen nöthige Luft geleitet und hier erhitzt wird. Nachdem die Ziegelsteine in I ihre Wärme abgegeben haben, leitet man die Luft durch II und die Rauchgase durch I u. s. w. Auf demselben Prinzip beruhen die Regenerativgasbrenner: die Verbrennungsprodukte erhitzen die zuströmende Luft, die Temperatur wird höher, die Flamme leuchtender und es kann also bei geringerem Gasverbrauch dieselbe Leuchtkraft erzielt werden. Vollkommenes ist mit diesen Konstruktionen natürlich noch nicht erreicht, es sind im Gegentheil weitere Verbesserungen zu erwarten. Da aber bei bestimmten hohen Temperaturen Vereinigungsreaktionen nicht mehr stattfinden können, so wird die höchste Temperatur, die zu erreichen ist, durch den Eintritt entgegengesetzter Reaktionen, d. h. durch die Dissoziation bestimmt. Hier, wie in so vielen andern Fragen, muss die weitere Erforschung des Gegenstandes direkten Nutzen der Praxis bringen.

erfordern (z. B. in der Glasindustrie, beim Giessen von Stahl u. s. w.), angewandt; sie sind aber auch dadurch von grösstem Nutzen, dass sie eine bedeutende Ersparniss an Brennstoff [23]) bewirken, da die Wärmeabgabe an zu erhitzende Gegenstände bei sonst gleichen Bedingungen durch den Temperaturunterschied bestimmt wird.

Die Umwandlung von CO^2 in Kohlenoxyd durch Kohle ($C + CO^2 = CO + CO$) gehört zu den umkehrbaren Reaktionen, denn bei hohen Temperaturen wird das Kohlenoxyd in Kohle und Kohlensäuregas zersetzt, wie H. Sainte-Claire-Deville unter gleichzeitiger Anwendung «eines kalten und heissen Rohrs» nachgewiesen hat. Er leitete nämlich Kohlenoxyd durch ein in einem Ofen erhitztes Rohr, in demselben befand sich ein enges versilbertes Kupferrohr, durch welches ein Strom kalten Wassers floss; die Kohle, welche bei der Zersetzung des Kohlenoxyds im erhitzten äusseren Rohre entstand, setzte sich an den Wandungen des kalten inneren Rohres in Form von Russ ab und konnte infolge dessen weder mit dem Sauerstoff, noch mit dem Kohlensäuregas, die gleichzeitig mit ihm entstanden, wieder in Reaktion treten [24]). Eine Reihe elektrischer Funken zer-

---

23) Auf den ersten Blick scheint es irrationell zu sein fast $^1/_3$ der Wärme, welche ein Heizmaterial liefern kann, verloren gehen zu lassen, indem man dasselbe in Gas umwandelt. In Wirklichkeit ist diese Umwandlung jedoch von grösstem Nutzen, besonders, wenn es gilt, hohe Temperaturen zu erzielen. Dies geht schon daraus hervor, dass mit sauerstoffreichem (z. B. Holz) oder feuchtem Brennmaterial selbst bei vollkommenster Konstruktion der Feuerung die zum Schmelzen von Glas oder Stahl erforderliche Temperatur nicht erreicht werden kann, während im Generator damit ebendasselbe Gas gewonnen wird, wie mit dem kohlenstoffreichsten und trockensten Material. Nur die Wärme kann utilisirt werden, die gewissermaassen konzentrirt, also ein Verbrennungsprodukt von hoher Temperatur ist; bei niedriger Temperatur gehen selbst grosse Wärmemengen meist nutzlos verloren. Ausführlicher können wir auf diese Fragen nicht eingehen; sie gehören in spezielle technische Werke. In den folgenden Anmerkungen führen wir jedoch einige in dieser Beziehung wichtige Zahlen an.

24) Das erste Produkt der Verbrennung von Kohle ist immer CO^2 und nicht CO. Wenn die Kohlenschicht nicht hoch ist (niedriger als ein Decimeter, bei dichter Lage der Kohlen) entsteht gar kein Kohlenoxyd. Dasselbe bildet sich sogar bei hoher Kohlenschicht nicht, wenn die Temperatur nicht 500° übersteigt und der Luft- oder Sauerstoffstrom langsam ist. Durch einen schnellen Luftstrom geräth die Kohle in lebhafteres Brennen, die Temperatur steigt und es tritt dann Kohlenoxyd auf (Lang 1888). Naumann und Pistor haben bestimmt, dass die Reaktion zwischen CO^2 und C bei ungefähr 550° beginnt, die zwischen H^2O und C bei etwa 500°. Bei dieser letzteren Temperatur bildet sich auch Kohlensäuregas, Kohlenoxyd dagegen nur bei hoherer Temperatur (Lang) infolge der Reaktionen: $C + CO^2 = 2CO$ und $CO^2 + H^2 = CO + H^2O$. Rathke (1881) hat nachgewiesen, dass die Bildung von CO aus $CO^2 + C$ bei keiner Temperatur zu Ende geht und immer ein Theil von CO^2 unzersetzt bleibt; nach den Bestimmungen von Lang bleiben bei einer Temperatur von etwa 1000° nicht weniger als 3 pCt. CO^2 unzersetzt, selbst wenn die Einwirkung stundenlang andauert. Die endothermischen Reaktionen: $C + 2H^2O = CO^2 + 2H^2$ und $CO + H^2O = CO^2 + H^2$ gehen ebenfalls nicht zu Ende. Dies wird erklärlich, wenn man in Betracht zieht, erstens, dass alle angeführten Reaktionen *umkehrbar* sind, also nur bis zu einer bestimmten Grenze gehen, zweitens, dass bei 500° der Sauerstoff anfängt sich mit

setzt ebenfalls das Kohlenoxyd zu CO^2 und C und die Zersetzung kann bis zu Ende gehen, wenn die entstehende Kohlensäure durch ein Alkali entfernt wird (Deville).

Ebenso wie CO^2 wirkt bei hoher Temperatur auch Wasserdampf, der in vielen Hinsichten mit der Kohlensäure ähnlich ist, auf Kohle ein: $C + H^2O = H^2 + CO$.

2 Vol. CO^2 geben mit Kohle 4 Vol. eines Gemenges von H^2 und CO. Dieses brennbare Gasgemisch heisst **Wassergas** [25]). Der Wasserdampf muss hierzu stark überhitzt sein, da sonst Abkühlung der Kohle eintritt. Bei der Einwirkung auf glühende Kohle gibt derselbe erst bei sehr hohen Temperaturen (bei denen CO^2 dissoziirt) grössere Mengen CO; er fängt aber schon bei 500° an mit der Kohle zu reagiren, und zwar unter Bildung von Kohlensäure: $C + 2H^2O = CO^2 + 2H^2$. Da ferner auch das bei der Reaktion entstehende CO unter Bildung von CO^2 zersetzt wird, so bildet das Wassergas ein Gemisch von H und CO, in welchem Wasserstoff vorwaltet, und stets eine gewisse Menge CO^2 (gewöhnlich über 3 pCt.) enthalten ist, die um so grösser ist, je niedriger die Reaktionstemperatur war [26]).

H und mit C zu verbinden, und drittens, dass die Anfangstemperaturen der Dissoziation von H^2O, CO^2 und CO nahe bei einander zwischen 500° und 1200° liegen. Bei H^2O und CO ist diese Anfangstemperatur unbekannt, bei CO^2 muss sie nach den vorliegenden Daten (Le Chatelier 1888) zu 1050° angenommen werden. In der Nähe von 2000° wird bei geringem Druck, etwa 0,001 Atmosphäre, die Hälfte von CO^2 zersetzt; bei gewöhnlichem Druck dagegen zersetzen sich nicht über 5pCt. Der Einfluss des Druckes ist daraus zu erklären, dass der Zerfall von CO^2 in CO+O unter Volumzunahme stattfindet (wie die Dissoziation von N^2O^4, s. Kap. VI, Anm. 46.). Da in Oefen, Lampen und sogar bei Explosionen die Temperatur 2000°—2500° nicht übersteigt, so kann trotz des geringen Partialdruckes des Kohlensäuregases, seine Dissoziation nicht bedeutend sein; sie beträgt wahrscheinlich nicht mehr als 5 pCt.

25) Kohlenoxydgas (28 g. Molekulargewicht oder 2 Vol.) entwickelt bei der Verbrennung (zu CO^2) 68 Cal. (Thomsen 67960 cal.), Wasserstoff H^2 (18 g. oder 2 Vol.), bei der Verbrennung zu *flüssigem* Wasser 69 Cal. (Thomsen 68300 cal.), bei der Bildung von *Wasserdampf* dagegen 58 Cal. Kohle gibt bei der Verbrennung zu CO^2 (44 g. oder 2 Vol.) 97 Cal. Hieraus ergibt sich: 1) dass die Oxydation von fester Kohle zu CO 29 Cal. entwickelt; 2) dass die Reaktion $C + CO^2 = 2CO$ 39 Cal. *absorbirt*; 3) dass die Reaktion $C + H^2O = H^2 + CO$ ebenfalls Wärme absorbirt, und zwar, wenn das Wasser in *Dampfform* angewandt wird, 29 Cal. und wenn man von flüssigem Wasser ausgeht, 40 Cal. (fast ebenso viel wie $C + CO^2$); 4) dass die Reaktion $C + 2H^2O = CO^2 + 2H^2$ 19 Cal. absorbirt (Wasser in Dampfform); 5) dass die Reaktion $CO + H^2O = CO^2 + H^2$ 10 Cal. *entwickelt* (Wasser in Dampfform).

Folglich entwickeln 2 Vol. CO oder H^2 beim Verbrennen zu CO^2 oder H^2O fast gleiche Wärmemengen, ebenso wie die Reaktionen $C + H^2O = CO + H^2$ und $C + CO^2 = CO + CO$.

26) *Wassergas*, das bei Weissglühhitze dargestellt wurde, enthält annähernd 50pCt. H^2, 40 pCt. CO, 5 pCt. CO^2, der Rest ist Stickstoff aus der Kohle und der Luft. Im Vergleich zum Generatorgas, das viel Stickstoff enthält, ist es also an brennbaren Bestandtheilen bedeutend reicher und kann daher zur Erreichung höherer Temperatur angewandt und vollständiger ausgenützt werden. Könnte man CO^2 ebenso leicht

Metalle, wie Fe oder Zn, welche in der Glühhitze Wasser zu H· reduziren, zersetzen auch CO^2 zu CO, so dass die beiden gewöhnlichen Produkte der vollständigen Verbrennung—H^2O und CO^2—in ihren Reaktionen grosse Aehnlichkeit besitzen; dem entsprechend besteht ein Parallelismus zwischen H^2 und CO. Die Oxyde der genannten Metalle geben bei der Reduktion durch Kohle ebenfalls CO. So z. B. erhielt Priestley dieses Gas, indem er Kohle mit

---

in reinem Zustande erhalten, wie H^2O, so wäre zwischen den beiden Fällen kein Unterschied vorhanden. In Bezug auf die Utilisation der aus Kohle erhältlichen Wärme besteht kein Unterschied, da CO fast dieselbe Wärmemenge entwickelt, wie H^2. und sogar mehr, wenn die Temperatur der Verbrennungsprodukte höher als 100° ist und das Wasser dampfförmig bleibt (Anm. 25). Wassergas besitzt vor dem Generatorgase den Vorzug, dass es gewissermaassen als konzentrirteres Brennmaterial erscheint. In den Fällen also, wo besonders hohe Temperaturen nöthig sind (z. B. zur Beleuchtung mittelst glühenden Kalks oder Magnesia, zum Schmelzen von Stahl u. s. w.) oder das Gas auf bedeutende Entfernungen geleitet werden muss, ist das Wassergas vortheilhafter. Wenn aber keine besonders hohe Temperatur erreicht werden muss (wie bei gewöhnlichen Feuerungen und den meisten technischen Prozessen) und das Gas an Ort und Stelle verbrannt wird, zieht man das Generatorgas vor, da es leichter darzustellen ist und hierzu nicht so hohe Temperaturen, wie das Wassergas, erfordert, bei denen die Apparate stark angegriffen werden.

Wassergas bereitet man (nach einer grossen Anzahl verschiedener Systeme, von denen das von T. Lowe, Norristown, Pennsylvanien 1875, das gebräuchlichste ist) in cylinderförmigen Generatoren, in welche man (durch Entweichende Rauchgase) erhitzte Luft leitet, um die Kohle weissglühend zu machen. Durch die CO enthaltenden Verbrennungsprodukte wird der Wasserdampf überhitzt und dann auf die weissglühende Kohle geleitet. Hierbei entsteht Wassergas—ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd. Die praktische Aufgabe besteht darin, die gesammte Wärme, welche von der Kohle entwickelt wird und im entstehenden glühenden Gase enthalten ist, zur Vorwärmung der Luft und zur Erzeugung und Ueberhitzung von Wasserdampf zu utilisiren.

Das Wassergas wird oft als der Brennstoff der Zukunft bezeichnet. In der That ist es zu den verschiedensten Zwecken verwendbar, in Haushaltungen, wie in Fabriken. zur Speisung von Gasmotoren (S. 195) und zur Beleuchtung. Soll Wassergas zur Beleuchtung dienen. so wird entweder in seiner nicht leuchtenden Flamme Platin, Kalk, Magnesia, Zirkoniumoxyd, überhaupt ein feuerbeständiger Körper zum Glühen gebracht (wie im Drummondschen Licht, Kap. III), oder es wird *carburirt*, indem man es mit Dämpfen flüchtiger Kohlenstoffverbindungen mengt (meist Naphtabenzin, Naphtalin, oder auch einfach Naphtagas); diese Dämpfe oder Gase verleihen der an sich blassen Flamme des Kohlenoxyds und Wasserstoffs eine bedeutende Leuchtkraft.

Da das Wassergas, das so werthvolle Eigenschaften besitzt, in Centralanstalten bereitet und durch Röhrenleitungen den Konsumenten zugeführt werden kann, da es sich ferner aus allen Arten von Brennstoffen darstellen lässt und ausserdem billiger, als gewöhnliches Leuchtgas, sein muss, so ist in der That zu erwarten, dass es mit der Zeit (nachdem die Praxis bequeme und ökonomische Methoden zur Herstellung dieses Gases ausgearbeitet haben wird) nicht nur das Leuchtgas verdrängen, sondern auch an die Stelle der heute gebräuchlichen, in vielen Hinsichten so unbequemen Arten von Heizmaterialien treten wird. Gegenwärtig findet das Wassergas hauptsächlich zu Beleuchtungszwecken und in Gasmotoren, als Ersatz von gewöhnlichem Leuchtgase, Anwendung.

Zinkoxyd glühte. Wahrscheinlich entsteht hier zunächst CO^2, das aber von C zu CO reduzirt wird.

Wie die freie Kohlensäure, so kann auch die in Verbindungen enthaltene in Kohlenoxyd umgewandelt werden. Wenn $MgCO^3$ oder $BaCO^3$ mit Kohle oder Zn oder Fe geglüht wird, so entsteht Kohlenoxyd: man kann z. B. dieses Gas erhalten, indem man ein inniges Gemenge vou 9 Th. Kreide und 1 Th. Kohle in einer Thonretorte glüht.

Viele kohlenstoffhaltige Substanzen [27]) namentlich organische Säuren oder Carboxylsäuren, geben beim Glühen oder bei der Einwirkung anderer Stoffe Kohlenoxyd. — Die einfachste Verbindung dieser Gruppe—die Ameisensäure CH^2O^2—wird schon beim Erhitzen auf nur 200° zu Kohlenoxyd und Wasser zersetzt: $CH^2O^2 = CO + H^2O$. Man erhitzt die Ameisensäure im Gemenge mit Glycerin, weil sie allein sich bei einer Temperatur verflüchtigt, die bedeutend niedriger liegt, als der Anfang der Zersetzung. Ameisensaure Salze (Formiate) geben beim Erhitzen mit Schwefelsäure Kohlenoxyd. Gewöhnlich wird aber das Kohlenoxyd im Laboratorium nicht aus Ameisensäure, sondern aus Oxalsäure $C^2H^2O^4$ dargestellt, um so mehr, als erstere selbst aus der Oxalsäure gewonnen wird. Diese letztere Säure erhält man durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke, Zucker u. ähnl. Körper; sie findet sich ziemlich verbreitet in der Natur und wird auch in der Technik angewandt. Beim Erhitzen zersetzt sich die Oxalsäure mit Leichtigkeit: ihre Krystalle verlieren zunächst ihr Krystallisationswasser, dann sublimiren sie theilweise unzersetzt, erleiden aber zum grössteu Theile eine Zersetzung in Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäuregas: $C^2H^2O^4 = H^2O + CO^2 + CO$ [28]). Man setzt der Oxalsäure gewöhnlich konzentrirte Schwefelsäure zu, die wasserentziehend wirkt und dadurch die Zersetzung beschleunigt. Das entweichende Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäuregas wird über Aetzalkali (in Stücken und in Lösung) geleitet, wobei die Kohlensäure absorbirt wird und nur Kohlenoxyd zurückbleibt. Im Gemisch mit Glycerin erleidet die Oxalsäure beim Erhitzen züerst auf 100° und dann auf 140° dieselbe Zersetzung.

---

27) Das gelbe Blutlaugensalz — $K^4FeC^6N^6$ gibt beim Erhitzen mit 10 Theilen konzentrirter Schwefelsäure eine bedeutende Menge sehr reinen, von Kohlensäuregas freien, Kohlenoxyds.

28) Die Zersetzung der Ameisensäure und Oxalsäure unter Bildung von Kohlenoxyd wird durch die Annahme der Carboxylgruppe leicht erklärlich: die Formel der Ameisensäure ist $H(CO^2H)$, die der Oxalsäure $(HCO^2)^2$, wir haben hier also H^2, in welchem in dem einen Falle ein Wasserstoffatom durch Carboxyl ersetzt ist, während in dem andern an Stelle der beiden Wassetroffe zwei Hydroxyle getreten sind. Die genannten Säuren können auch als $H^2 + CO^2$ und $H^2 + 2CO^2$ betrachtet werden. Wir haben aber gesehen, dass H^2 mit CO^2 unter Bildung von CO und H^2O reagirt. Aus demselben Grunde gibt auch die Oxalsäure unter Austritt von CO^2 Ameisensäure und letztere kann, wie wir weiter sehen werden, aus $CO + H^2O$ entstehen.



In seinen **physikalischen Eigenschaften** besitzt das Kohlenoxyd Aehnlichkeit mit dem Stickstoff, was durch das gleiche Molekulargewicht beider Gase sich erklärt. Wie der Stickstoff, so ist auch CO farb- und geruchlos; es besitzt eine niedrige absolute Siedetemperatur (—140°, Stickstoff—146°), erstarrt bei—200° (Stickstoff bei 202°), siedet bei — 190° (Stickstoff bei—203°) und ist in Wasser ebenso wenig löslich (S. 89), wie der Stickstoff. In den **chemischen Eigenschaften** der beiden Gase besteht dagegen ein tiefgehender Unterschied. In dieser Hinsicht lässt sich vielmehr eine Analogie zwischen CO und H^2 bemerken. Das Kohlenoxyd brennt mit blauer Flamme, wobei 2 Vol. CO—2 Vol. CO^2 geben, ebenso wie 2 Vol. H^2—2 Vol. H^2O; mit Sauerstoff im Eudiometer explodirt das Kohlenoxyd [29]), wie der Wasserstoff. — Eingeathmet, wirkt das Kohlenoxyd als starkes Gift, indem es vom Blute absorbirt wird [30]); hierdurch erklärt sich die schädliche Wirkung des Dunstes, welcher bei unvollständiger Verbrennung von Kohle und anderen kohlenstoffhaltigen Heizmaterialien auftritt.

Infolge seiner Fähigkeit sich mit Sauerstoff zu verbinden ist das Kohlenoxyd ein starkes **Reduktionsmittel**; es entzieht vielen Stoffen in der Glühhitze ihren Sauerstoff und verbindet sich mit demselben zu Kohlensäuregas. Selbstverständlich werden nur solche Oxyde vom Kohlenoxyd (wie vom Wasserstoff, Kap. II) reduzirt, welche ihren Sauerstoff relativ leicht abgeben, so z. B. Kupferoxyd, während beständige Oxyde, wie das des Magnesiums und das des Kaliums, nicht reduzirt werden. Metallisches Eisen reduzirt Kohlensäuregas zu Kohlenoxyd, wie es auch Wasserstoff aus Wasser frei macht; umgekehrt wird es aus seinen Oxyden wieder durch Kohlenoxyd reduzirt. Metallisches Kupfer dagegen zersetzt weder Wasser, noch Kohlensäuregas. Ein auf 300° erhitzter Platindraht (und Platinschwamm schon bei gewöhnlicher Temperatur) ruft in einem

---

29) Von Interesse ist der Umstand, dass vollkommen trocknes Kohlenoxyd mit Sauerstoff, nach den Beobachtungen von Dixon, durch Funken von geringer Intensität nicht zur Explosion gebracht wird, während in Gegenwart einer noch so geringen Feuchtigkeitsmenge Explosion erfolgt. L. Meyer hat übrigens nachgewiesen, dass Funken von grosser Intensität auch bei Abwesenheit von Feuchtigkeit Explosion hervorrufen. Mir scheint, dass dieses Verhalten sich dadurch erklären könnte, dass H^2O mit CO sich zu $CO^2 + H^2$ umsetzt, der Wasserstoff mit Sauerstoff darauf H^2O^2 (Kap. VII, Anm. 10) bildet und dieses letztere mit Kohlenoxyd $CO^2 + H^2O$ gibt. In diesem Fall würde also das Wasser immer von neuem gebildet werden und wiederum in die Reaktion eintreten können. Möglicherweise liegt hier aber bloss eine Kontaktwirkung vor.

30) Das Kohlenoxyd wirkt im Organismus sehr schnell, da es vom Blute ebenso gebunden wird, wie der Sauerstoff. Das Absorptionsspektrum des Blutes erleidet hierbei eine so auffallende Veränderung, dass man mit Hilfe von Blut leicht Spuren von Kohlenoxyd in der Luft nachweisen kann. — Nach Kapustin kann Leinöl (demnach auch Oelfarben) beim Eintrocknen an der Luft (unter Aufnahme von Sauerstoff) — Kohlenoxyd ausscheiden.



Gemenge von CO+O, wie in H^2+O, Explosion hervor. Alle seine Reaktionen zeigen die grösste Analogie mit denen des Wasserstoffes. Es muss aber im Auge behalten werden, dass zwischen den beiden genannten Gasen folgender wichtige Unterschied besteht: die Molekel des Wasserstoffs H^2 lässt sich in zwei gleiche Theile zerlegen, während die Kohlenoxydmolekel CO je ein Atom seiner elementaren Bestandtheile, C und O, enthält und daher unter keinen Umständen zwei Molekeln einer Substanz geben kann, die seine beiden Elemente enthalten würde. Dies zeigt sich mit besonderer Deutlichkeit an der Wirkung des Chlors auf Wasserstoff und auf Kohlenoxyd: mit dem ersteren gibt Chlor HCl, mit dem letzteren Kohlenoxychlorid $COCl^2$, d. h. die Molekel Wasserstoff H^2 wird bei Einwirkung von Chlor unter zwei Chlorwasserstoffmolekeln vertheilt, während die Molekel CO ungetheilt in die Molekel des Kohlenoxychlorids eintritt. Es ist dies ein charakteristisches Beispiel der Reaktionen der sogen. **zweiwerthigen** oder **zweiatomigen Reste** oder Radikale: H ist ein einwerthiges Radikal, wie K, Cl u. a., Kohlenoxyd CO dagegen ein zweiwerthiges Radikal, das sich nicht (ohne Zersetzung) in identische Theile theilen lässt; es ist äquivalent mit H^2, aber nicht mit H, verbindet sich daher mit X^2 und ersetzt H^2. Der Unterschied ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

HH Wasserstoff	CO Kohlenoxyd
HCl Chlorwasserstoff	$COCl^2$ Kohlenoxychlorid
HKO Aetzkali	$CO(KO)^2$ kohlensaures Kalium
HNH^2 Ammoniak	$CO(NH^2)^2$ Harnstoff
HCH^3 Methan	$CO(CH^3)^2$ Aceton
HHO Wasser	$CO(HO)^2$ Kohlensäure.

Einwerthige Radikale X, wie H, Cl, Na, NO^2, NH^2, NH^4, CH^3, CO^2H, OH u. a. bilden nach dem Substitutionsgesetz mit einander die Verbindungen XX', mit Sauerstoff und überhaupt zweiwerthigen Radikalen Y, z. B. O, CO, CH^2, S, Ca u. a., die Verbindungen XX'Y. Die zweiwerthigen Radikale Y, von denen einige im isolirten Zustande existiren können, verbinden sich mit einander zu YY', sowie mit X^2 oder XX', wie wir das am Uebergange von CO in CO^2 und in $COCl^2$ sehen.

Die Fähigkeit des Kohlenoxyds, Verbindungen einzugehen, kommt in vielen seiner Reaktionen zum Vorschein. So z. B. wird es von einer Lösung von Kupferchlorür CuCl in rauchender Salzsäure unter Bildung einer durch Wasser zersetzbaren krystallinischen Verbindung $COCu^2Cl^22H^2O$ leicht absorbirt. Das Kohlenoxyd verbindet sich ferner direkt mit Kalium (bei 90°) zu $(KCO)^n$ [31]), mit Platin-

31) Die Molekeln des metallischen Kaliums (Scott, 1887) enthalten ein Atom, wie die des Quecksilbers; wahrscheinlich ist es durch diesen Umstand bedingt, dass CO sich mit K verbindet. Da aber das Kalium in der Mehrzahl seiner Verbindungen

chlorür $PtCl^2$, mit Chlor Cl^2 u. s. w. Besonders bemerkenswerth sind aber die Vereinigungen des CO mit Alkalien., z. B. KHO, BaH^2O^2 u. s. w. Obgleich das Kohlenoxyd keine sauren Eigenschaften besitzt und von Alkalien nicht sofort absorbirt wird, findet, wie Berthelot (1861) gezeigt hat, dennoch Absorption desselben durch Aetzkali, in Gegenwart von Wasser und beim Erwärmen, allmählich statt, so dass nach stundenlangem Einwirken das Kohlenoxydgas vollständig gebunden ist. Es entsteht hierbei $CHKO^2$, das Kaliumsalz der einfachsten organischen Säure, die auch in der Natur vorkommt und unter dem Namen **Ameisensäure** CH^2O^2 bekannt ist. Aus Kaliumsalz kann dieselbe durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt werden, wie die Salpetersäure NHO^3 aus Salpeter $NaNO^3$. Diese Säure, die in den Ameisen und den Drüsenhaaren der Brennnessel enthalten ist (beim Eindringen in die Haut brechen diese Haare ab und lassen die ätzende Ameisensäure ausfliessen), entsteht bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf viele organische Stoffe; sie kann auch aus Oxalsäure dargestellt werden und zerfällt unter verschiedenen Bedingungen in Kohlenoxyd und Wasser. Die Bildung dieser Säure aus Kohlenoxyd ist eines der gegenwärtig in grosser Anzahl bekannten Beispiele von Synthesen organischer Verbindungen aus anorganischen.

Die Ameisensäure $H(CHO^2)$, die Kohlensäure $HO(CHO^2)$ und die Oxalsäure $(CHO^2)^2$ sind die einfachsten unter den organischen Säuren oder den Carboxylsäuren $(RCHO^2)$, sie entsprechen dem Wasserstoff HH und dem Wasser HOH. Geht man von dem Kohlenoxyd aus, so wird die Bildung der Carboxylsäuren leicht verständlich, da CO sich mit X^2 verbindet, d. h. Verbindungen von der Formel COX^2 gibt. Wenn das eine dieser X Hydroxyl OH, das andere aber Wasserstoff H ist, so erhalten wir die einfachste organische Säure — die Ameisensäure HCOOH. Wie nun alle Kohlenwasserstoffe sich aus dem einfachsten, dem Methan CH^4 ableiten lassen (Kap. VIII), so kann auch die Zusammensetzung aller organischen Säuren erklärt werden, wenn von der Ameisensäure ausgegangen wird.

Ebenso lässt sich auch der Zusammenhang der stickstoffhaltigen Verbindungen des Kohlenstoffs mit den andern Verbindungen dieses Elementes zeigen. Wir wollen dies hier nur an einer Klasse dieser Verbindungen nachweisen.

Allen Carboxylsäuren $R(CHO^2)$ entsprechen Ammoniumsalze von der allgemeinen Formel $R(CNH^4O^2)$; dieselben enthalten die Elemente

---

wie ein einwerthiges Radikal auftritt, so erfolgt Polymerisation zu $K^2C^2O^2$ und wahrscheinlich auch weiter zu $K^{10}C^{10}O^{10}$, da bei der Einwirkung von Salzsäure auf die Verbindung Produkte mit C^{10} entstehen. Die schwarze Verbindung von CO und K zersetzt sich leicht unter heftiger Explosion; an der Luft oxydirt sie sich. Obgleich Brodie und Lerch die Natur dieser Verbindung in vielen Hinsichten aufgeklärt haben, ist sie noch immer nicht genügend erforscht.

des Wassers, welche durch wasserentziehende Substanzen ausgeschieden werden können. Es entstehen hierbei Kohlenstoffstickstoffverbindungen RCN welche die einwerthige Gruppe (oder das Radikal) CN — **Cyan** enthalten und daher **Cyanverbindungen** heissen [32]). Hierin zeigt sich auf das deutlichste der Zusammenhang, welcher zwischen den verschiedenartigsten Verbindungen des Kohlenstoffs besteht und nicht nur in der Zusammensetzung dieser Verbindungen, sondern auch in einer ganzen Reihe von Reaktionen zu Tage tritt.

In dem uns hier beschäftigenden Fall sind zwei Umstände von grösster Wichtigkeit: 1) Wie wir gesehen haben, finden die verschiedenartigen Umwandlungen der einfachsten Kohlenstoffsäuren in einander durch die Annahme der Carboxylgruppe in diesen Säuren eine einfache Erklärung In analoger Weise waren Umwandlungen verschiedener Cyanverbindungen in einander, insbesondere des Cyanwasserstoffs HCN, welcher der Ameisensäure $H(CHO^2)$, der Cyansäure OH(CN), welche der Kohlensäure $OH(CHO^2)$, und des Cyans $(CN)^2$, welches der Oxalsäure $(CHO^2)^2$ entspricht, lange Zeit bekannt. Daher nahm Gay-Lussac, noch bevor die Carboxylsäuren näher untersucht waren, in der Blausäure oder dem Cyanwasserstoff HCN und ihren Salzen die Existenz des Radikals Cyan CN an. Aus einem dieser Salze, dem Cyanquecksilber, erhielt Gay-Lussac beim Glühen das Cyan selbst $(CN)^2$. 2) Die Ammoniumsalze der Carboxylsäuren $R(CNH^4O^2)$ enthalten die Elemente zweier Wassermolekeln und da, wir als Molekularmengen diejenigen Mengen der Körper bezeichnen, welche in Reaktionen eintreten (Kap. VII), so müssen diese Salze, ehe sie unter Verlust von zwei Wassermolekeln eine Cyanverbindung oder ein **Nitril** geben, unter Austritt von einer Molekel Wasser — ein sogen. **Amid** geben können: $R(CNH^4O^2) - H^2O = R(CNH^2O)$. Die Amide sind demnach Verbindungen, welche den einwerthigen Ammoniakrest NH^2, das Amid, enthalten oder Verbindungen COX^2, in denen das eine X Amid (NH^2) und das andere R ist. Eine solche Verbindung ist das Formamid oder das Amid der Ameisensäure: $(CO)H(NH^2)$ oder $H(CNH^2O)$. Die Amide bilden eine zahlreiche Gruppe von Stickstoffverbindungen, die auf verschiedene Weise dargestellt werden können [33]), in der

32) Auf den durch das Carboxyl vermittelten Zusammenhang der zahlreichen Klasse der Cyanverbindungen mit den übrigen Kohlenstoffverbindungen habe ich in den 60-er Jahren auf dem ersten russischen Naturforscherkongress hingewiesen.

33) So z. B. entsteht *Oxamid*, das Amid der Oxalsäure, $(CNH^2O)^2$, in Form eines unlöslichen Niederschlages beim Zusetzen von Ammoniaklösung zu einer weingeistigen Lösung von Oxalsäureäthylester $(CC^2H^5O^2)^2$; diesen Ester erhält man aber durch Einwirkung von Oxalsäure auf Weingeist: $(CHO^2)^2 + 2C^2H^5OH = 2HOH + (CC^2H^5O^2)^2$. Als nächste Abkömmlinge des Ammoniaks scheiden die Amide bei Einwirkung von Alkalien Ammoniak aus, unter gleichzeitiger Bildung eines Salzes der vorliegenden Säure. Bei Nitrilen erfolgt diese Reaktion schon bedeutend schwieriger.

Natur, sowol in Pflanzen, als in Thieren, vorkommen und, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, unter Wasserverlust in Nitrile oder Cyanverbindungen übergehen können. Sie sind also das Zwischenglied zwischen den Verbindungen $R(CNH^4O^2)$ und RCN. Die verschiedenen Amide und Nitrile der organischen Säuren (also auch die Cyanverbindungen) werden mit den übrigen Kohlenstoffverbindungen in der organischen Chemie beschrieben. Wir erwähnen hier nur die einfachsten dieser Körper und gehen dabei von den Ammoniumsalzen und den Amiden der Kohlensäure aus.

Da die Kohlensäure zweibasisch ist, so muss sie Ammoniumsalze von der nachfolgenden Zusammensetzung bilden: $H(NH^4)CO^3$ — **saures kohlensaures Ammonium** und $(NH^4)^2CO^3$ — **neutrales kohlensaures Ammonium**, also Verbindungen der Kohlensäure H^2CO^3 mit einer und mit zwei Molekeln Ammoniak. Das saure Salz bildet eine geruchlose, auf Lakmus neutral reagirende Substanz, die bei gewöhnlicher Temperatur sich in 6 Theilen Wasser löst, in Weingeist unlöslich ist und in krystallinischem Zustande entweder wasserfrei oder mit wechselndem Gehalt an Krystallisationswasser erhältlich ist. Wird eine wässrige Ammoniaklösung mit Kohlensäure gesättigt, bis keine Absorption mehr stattfindet, und die Lösung dann über Schwefelsäure unter dem Rezipienten der Luftpumpe verdunstet, so scheiden sich Krystalle dieses Salzes aus. Dasselbe Salz entsteht überhaupt beim Verdunsten von Lösungen aller Ammoniumsalze der Kohlensäure im Vacuum. An der Luft scheidet die Lösung des sauren Salzes selbst bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäuregas aus, wie alle sauren Carbonate (z. B. $NaHCO^3$), und schon bei 38° findet diese Ausscheidung mit grosser Geschwindigkeit statt. Daher muss die Darstellung des sauren Salzes in Lösungen und die Verdampfung dieser Lösungen bei niedriger Temperatur und in *Gegenwart von überschüssiger Kohlensäure*, dem Dissoziationsprodukte des sauren Salzes, ausgeführt werden. Unter *Abgabe von Kohlensäuregas* und Wasser geht das saure Salz in neutrales kohlensaures Ammonium über: $2(NH^4)HCO^3 = H^2O + CO^2 + (NH^4)^2CO^3$. Dieses letztere wird aber selbst schon in Lösungen unter *Ausscheidung von Ammoniak* und Bildung von saurem kohlensaurem Ammonium zersetzt. Daher erhält man das neutrale Salz in Krystallen $(NH^4)^2CO^3H^2O$ nur bei niedrigen Temperaturen und aus Lösungen, welche *überschüssiges Ammoniak*, das Dissoziationsprodukt des Salzes, enthalten. Da nun das neutrale Salz[34]) nach dem allgemeinen Typus solcher Zersetzungen unter *Ausscheidung von Wasser* ein Amid, nämlich das **carbaminsaure**

34) Das saure Salz $(NH^4)HCO^3$ müsste unter Verlust von Wasser *Carbaminsäure* $(NH^2)HCO^2$ oder besser $OH(CNH^2O)$ bilden; diese Säure entsteht aber nicht, was aus der Unbeständigkeit des sauren Ammoniumcarbonats selbst leicht erklärlich ist: es erfolgt Ausscheidung von CO^2 und das freigewordene Ammoniak gibt carbaminsaures Salz.



Ammonium: $NH^4O(CNH^2O) = (NH^4)^2CO^3 - H^2O$, bilden kann, so werden hierdurch noch komplizirtere Verhältnisse geschaffen. In Wirklichkeit müssen offenbar bei Veränderung der relativen Mengen von Wasser, Ammoniak und Kohlensäure die verschiedensten intermediären Produkte entstehen, welche Gemische von Verbindungen der genannten drei Salze darstellen, d. h. es müssen Gleichgewichtszustände verschiedener umkehrbarer Reaktionen eintreten. So z. B. stellt das gewöhnliche käufliche kohlensaure Ammonium (Hirschhornsalz), welches beim Glühen eines Gemenges von Kalkstein mit schwefelsaurem Ammonium (Kap. VI) oder Salmiak sublimirt: $2NH^4Cl + CaCO^3 = CaCl^2 + (NH^4)^2CO^3$, ursprünglich das neutrale Salz dar, welches aber zum Theil unter Ammoniakverlust in das saure Salz, zum Theil unter Wasserverlust in carbaminsaures Ammonium übergeht. Die Zusammensetzung des käuflichen Salzes ist daher meistens die folgende:

$$NH^4O(CNH^2O) + 2OH(CNH^4O^2) = 4NH^3 + 3CO^2 + 2H^2O.$$

Das Salz hat überhaupt keine beständige Zusammensetzung, es scheidet je nach den verschiedenen Bedingungen NH^3, CO^2 oder H^2O aus und ist am besten als ein Gemenge von saurem kohlensaurem und carbaminsaurem Ammonium zu betrachten. Dass das käufliche Salz carbaminsaures Ammonium enthält, wird dadurch bewiesen, dass sein Wassergehalt geringer ist, als der des neutralen oder sauren Ammoniumcarbonates [35]); beim Auflösen in Wasser gibt aber das käufliche Ammoniumcarbonat ein Gemisch von saurem und neutralem Salz. Das carbaminsaure Ammonium selbst aber, dessen Zusammensetzung (und Bildung) durch die Formel $2NH^3 + CO^2$ ausgedrückt wird, fällt in wässriger Lösung Calciumsalze, z. B. $CaCl^2$, nicht vollständig aus, wie das neutrale kohlensaure Ammonium: $(NH^4)^2CO^3 + CaCl^2 = 2NH^4Cl + CaCO^3$, wahrscheinlich, weil in Wasser lösliches carbaminsaures Calcium entsteht.

Das **carbaminsaure Ammonium** besitzt unter allen Ammoniumsalzen der Kohlensäure die einfachste Zusammensetzung und entsteht sehr leicht, wenn 2 Vol. trocknen Ammoniakgases mit 1 Vol. trocknen Kohlensäuregases zusammengebracht werden: $2NH^3 + CO^2 = NH^4O(CNH^2O)$. Es bildet eine feste Substanz von starkem Ammoniakgeruch, zieht Feuchtigkeit an und zersetzt sich schon bei 60° vollständig. Diese Zersetzung [36]) ergibt sich aus seiner Dampfdichte,

35) Das neutrale Salz enthält: $2NH^3 + CO^2 + H^2O$, das saure: $NH^3 + CO^2 + H^2O$, das käufliche kohlensaure Ammon dagegen enthält auf $3CO^2$ nur $2H^2O$.

36) Naumann hat für carbaminsaures Ammonium folgende Dampftensionen (in Millmetern Quecksilberhohe) gefunden.

−10°	0°	+10°	20°	30°	40°	50°	60°
5	12	30	62	124	248	470	770

Die Dampftensionen in Gegenwart eines Ueberschusses an NH^3 oder CO^2 sind von Horstmann und von Isambert bestimmt worden. Es zeigte sich, wie zu erwarten

welche 13 ($H = 1$) beträgt, d. h. einem Gemenge von 2 Vol. NH^3 und 1 Vol. CO^2 entspricht. Offenbar muss dieses Salz auch aus allen andern Ammoniumsalzen der Kohlensäure bei der Einwirkung von wasserentziehenden Stoffen, z. B. Soda oder Potasche [37]) entstehen, da im wasserfreien Zustande NH^3 und CO^2 nur die eine Verbindung $CO^2 2NH^3$ bilden [38]).

Wie schon erwähnt, kann das carbaminsaure Ammonium als COX^2 betrachtet werden, in welchem die Reste NH^2 und NH^4O (d. h. HO, in welchem H durch NH^4 vertreten ist) die beiden X ersetzen; es kann daher noch Wasser abgeben und das symmetrische Amid $CO(NH^2)^2$ bilden. Dieses — das **Carbamid ist identisch mit dem Harnstoff** CN^2H^4O, der im Harne enthalten ist (beim Menschen etwa 2 pCt.) und das gewöhnliche Zersetzungsprodukt [39]) der stickstoffhaltigen Verbindungen im Organismus der höheren Thiere (insbesondere der fleischfressenden) bildet. Wird carbaminsaures Ammonium auf 140° erhitzt (im zugeschmolzenen Rohr, Basarow) oder lässt man NH^3 auf $COCl^2$ einwirken (Nathanson), so erhält man Harnstoff, wodurch der direkte genetische Zusammenhang desselben mit der Kohlensäure, d. h. das Vorhandensein der Reste der Kohlensäure und des Ammoniaks in demselben, bewiesen wird. Dies erklärt auch die Bildung von kohlensaurem Ammonium aus Harnstoff beim Faulen von Harn (Kap. 6):

$$CN^2H^4O + H^2O = CO^2 + 2NH^3.$$

Somit muss der Harnstoff, sowol seiner Entstehung, als auch seinen Reaktionen nach, als Amid der Kohlensäure aufgefasst werden. Der Harnstoff ist Ammoniak (2 Molekeln), in welchem ein Theil des Wasserstoffes (2 Atome) durch den zweiwerthigen Rest der Kohlensäure ersetzt ist, und welches die Fähigkeit behalten hat, sowol mit Säuren (z. B. mit Salpetersäure zu $CN^2H^4OHNO^3$) als mit Basen (z. B. HgO) und Salzen (z. B. NaCl, NH^4Cl) in Verbindung zu treten, aber keine alkalischen Eigenschaften

war, dass bei Ueberschuss des einen oder des anderen dieser Gase die Masse des entstehenden Salzes (in festem Zustande) zunimmt und die Zersetzung (der Uebergang in Dampf) sich verringert.

37) $CaCl^2$ tritt mit $N^2H^6CO^2$ in doppelte Umsetzung. Säuren (z. B. Schwefelsäure) entziehen dem Salze NH^3 unter Ausscheidung von CO^2; Alkalien (z. B. KHO) entziehen ihm CO^2 und machen NH^3 frei. Daher konnen in diesem Fall als wasserentziehende Stoffe nur die Carbonate Na^2CO^3 oder K^2CO^3 benutzt werden.

38) Es ist anzunehmen, dass die Reaktion zunächst zwischen gleichen Volumen (Kap. VII) erfolgt, dabei entsteht aber Carbaminsäure $HO(CNH^2O)$, die als Säure sich sofort mit dem Ammoniak zu $NH^4O(CNH^2O)$ verbindet.

39) Der Harnstoff bildet zweifellos das Oxydationsprodukt der höchst zusammengesetzten Stickstoffverbindungen des Thierorganismus (der Eiweissstoffe). Er kommt im Blute vor und wird aus demselben in den Nieren ausgeschieden. Der Mensch scheidet täglich etwa 30 g Harnstoff aus. Der Harnstoff ist ein Derivat der Kohlensäure; letztere ist aus ihm leicht erhältlich und daher muss er als Oxydationsprodukt angesehen werden.

besitzt. Im Wasser löst sich der Harnstoff unverändert auf; beim Glühen gibt er Ammoniak ab und geht in **Cyansäure** CNHO oder die polymere **Cyanursäure** $C^3N^3H^3O^3$ über. Die Cyansäure ist das Nitril der Kohlensäure, also eine Cyanverbindung, deren Zusammenhang mit der Kohlensäure schon darin deutlich hervortritt, dass saures kohlensaures Ammonium unter Verlust von $2H^2O$ in diese Säure CNOH übergehen muss. Zwischen der Cyanursäure (einem festen, krystallinischen sehr beständigen Körper) und der Cyansäure (einer flüssigen, sehr unbeständigen und verschiedenartige Umwandlungen erleidenden Substanz) besteht ein direktes polymeres Verhältniss: beide haben dieselbe Zusammensetzung und gehen bei Temperaturänderungen in einander über. Wenn Krystalle der Cyanursäure auf t^0 erhitzt werden, so beträgt (nach Troost und Hautefeuille) die Tension der Dämpfe p in Millimetern Quecksilberhöhe:

t	160°	170°	200°	250°	300°	350°
p	56	68	130	220	430	1200

Die Dämpfe enthalten nur Cyansäure und kondensiren sich beim *raschen* Abkühlen zu einer beweglichen, flüchtigen Flüssigkeit (vom spez. Gew. 1,14 bei 0°). Wird flüssige Cyansäure allmählich erhitzt, so geht sie in ein neues festes und amorphes Polymeres (Cyamelid) über, das beim Erhitzen, wie die Cyanursäure, Dämpfe von Cyansäure gibt. Werden diese Dämpfe über 150° erhitzt, so gehen sie direkt in Cyanursäure über. So z. B. kann bei 350° die Tension durch Zuführung von Cyansäuredämpfen nicht über 1200 mm gesteigert werden, da der Ueberschuss dieser Dämpfe in Cyanursäure übergeht. Die oben angeführten Zahlen zeigen demnach die Dissoziationstension der Cyanursäure oder den Maximaldruck, welchen die Dämpfe von HOCN bei einer gegebenen Temperatur erreichen können, während bei Vergrösserung des Druckes oder Zuführung von Cyansäuredämpfen der Ueberschuss dieser Dämpfe in Cyanursäure umgewandelt wird.

Dieses Verhalten der Cyansäure, um deren Erforschung sich hauptsächlich Wöhler verdient gemacht hat, zeigt auf das deutlichste *die Fähigkeit der Cyanverbindungen sich zu polymerisiren.* Diese Fähigkeit findet ihre Erklärung in der oben entwickelten Auffassung dieser Derivate. Alle Cyanverbindungen sind Ammoniumsalze $R(CNH^4O^2)$ welche $2H^2O$ verloren haben, ihre Molekeln müssen daher die Fähigkeit besitzen, mit zwei Wassermolekeln oder anderen entsprechenden Molekeln (z. B. H^2S, HCl, $2H^2$ u. s. w.) und folglich auch mit einander sich zu verbinden. Die Polymerisation ist aber nichts anderes, als eine Vereinigung gleichartiger Molekeln zu neuen zusammengesetzteren [40]).

40) Ebenso sind die Aldehyde (z. B. C^2H^4O, S. 395) als Alkohole (z. B. C^2H^6O), zu betrachten, aus denen Wasserstoff ausgetreten ist.



Ausser der Polymerisationsfähigkeit bietet die Cyansäure auch in vielen anderen Hinsichten ein grosses Interesse; eine eingehendere Beschreibung derselben gehört aber in die organische Chemie. Hier sei nur noch der ausserordentlich wichtige Uebergang des Ammoniumsalzes dieser Säure in Harnstoff erwähnt. Die Salze der Cyansäure, welche durch Einwirkung von Säuren und selbst von Wasser leicht in NH^3 und CO^2 zerfällt, entstehen, wie wir später sehen werden, bei der Oxydation von Cyanmetallen. Auf solche Weise wird z. B. das cyansaure Kalium KCNO in der Regel dargestellt. Lösungen von cyansauren Salzen (Cyanaten) scheiden beim Zusatz von Schwefelsäure freie Cyansäure aus, die aber sofort zerfällt: $CNHO + H^2O = CO^2 + NH^3$. Das cyansaure Ammonium $CN(NH^4)O$ zeigt dasselbe Verhalten, aber nur so lange es nicht erhitzt worden ist. Nach dem Erhitzen erscheint es schon mit gänzlich veränderten Eigenschaften, es wird in Harnstoff umgewandelt. Die Zusammensetzung des cyansauren Ammoniums und des Harnstoffs ist die nämliche: CN^2H^4O, aber ihre Struktur, d. h. die Vertheilung und Bindung der Elemente ist eine verschiedene: im cyansauren Ammonium ist das eine Stickstoffatom in Form von Cyan CN, d. h. in Verbindung mit Kohlenstoff, das andere dagegen in Form von Ammonium NH^4 enthalten. Da ferner die Cyansäure eine der Hydroxylgruppen der Kohlensäure enthält, so ist in ihrem Ammoniumsalz das Ammonium mit Sauerstoff verbunden. Im Harnstoff dagegen sind beide Stickstoffatome unmittelbar mit Kohlenstoff verbunden und symmetrisch in Bezug auf den Kohlensäurerest CO gestellt: $CO(NH^2)^2$. Schon dieser letztere Umstand bringt es mit sich, dass der Harnstoff bedeutend beständiger ist, als das cyansaure Ammonium, wodurch die Umwandlung dieses Salzes beim schwachen Erwärmen seiner Lösung in Harnstoff sich leicht erklärt. Di se interessante Isomerisation wurde 1828 von Wöhler entdeckt und war von höchster historischer Bedeutung, da sie die bis dahin herrschende Ansicht, dass die Stoffe, welche unter dem Einflusse der in Organismen thätigen Kräfte sich bilden, ausserhalb der Organismen

---

Die Aldehyde besitzen ebenfalls die Fähigkeit mit vielen Substanzen in Verbindung zu treten und Polymerisation zu erleiden, wobei Polymere entstehen, die wenig flüchtig sind und beim Erhitzen sich depolymerisiren. Obgleich ähnliche Polymerisationserscheinungen in ziemlich grosser Anzahl bekannt sind (z. B. der Uebergang von gelbem Phosphor in rothen, des Styrols in Metastyrol u. s. w.), so liegen dennoch die Verhältnisse nirgends so klar und einfach, wie bei der Cyansäure. Ausführlicheres hierüber ist in den Lehrbüchern der organischen und theoretischen Chemie nachzulesen. Wenn wir an dieser Stelle einige hierauf bezügliche Daten gebracht haben, so geschah es hauptsächlich in der Absicht, an einem typischen Beispiel den Leser mit dem Wesen der Polymerisation (die häufiger, als früher angenommen wurde, bei Verbindungen verschiedener Elemente vorkommt, s. z. B. Kieselsäure SiO^2) bekannt zu machen und die Fähigkeit der Cyanderivate in die verschiedensten Vereinigungsreaktionen einzugehen, zu zeigen.



nicht entstehen, widerlegte. Aber abgesehen davon ist die leichte Umwandlung von NH^4OCN in $CO(NH^2)^2$ das beste Beispiel für den Uebergang eines vorhandenen Gleichgewichtszustandes von Atomen in einen neuen beständigeren.

Wie der Kohlensäure, so entsprechen jeder Carboxylsäure RCO^2H ihre Amide $RCONH^2$ [41]) und Nitrile RCN. Der Ameisensäure HCO^2H entspricht das Formamid $HCONH^2$ und als Nitril der **Cyanwasserstoff** HCN. — Das ameisensaure Ammonium HCO^2NH^4 und das Formamid geben daher beim Erhitzen und bei der Einwirkung wasserentziehender Substanzen (Phosphorsäureanhydrid) Cyanwasserstoff HCN, der umgekehrt unter verschiedenen Bedingungen (z. B. wenn er unter Einwirkung von HCl sich mit Wasser verbindet) Ameisensäure und Ammoniak geben kann. Der Cyanwasserstoff enthält Wasserstoff neben zwei säurebildenden Elementen — Kohlenstoff und Stickstoff [42]), er bildet daher mit Metallen **Salze** MCN (Cyanide), hat den Character einer schwachen Säure und heisst daher *Blausäure*, obgleich er auf Lakmus nicht sauer reagirt (die Cyansäure dagegen besitzt ausgesprochen saure Eigenschaften). Die geringe Energie der Cyanwasserstoffsäure zeigt sich schon darin, dass die Cyanide der Alkalimetalle, z. B. Cyankalium ($KHO + HCN = H^2O + KCN$), in Lösungen stark alkalische Reaktion besitzen [43]). Leitet man Ammoniak über glühende Kohle,

41) Die meisten Säureamide RNH^2 verbinden sich sehr leicht schon beim Kochen, noch leichter bei der Einwirkung von Alkalien oder Säuren, mit Wasser. Bei der Einwirkung von Alkalien scheiden die Amide Ammoniak aus, selbstverständlich unter Aufnahme von Wasser; gleichzeitig entsteht das Alkalisalz der Säure, welcher das Amid entspricht: $RNH^2 + KHO = RKO + NH^3$.

Bei der Einwirkung von Säuren entsteht das Ammoniumsalz der reagirenden Säure, während die Säure, deren Amid genommen war, in freiem Zustande ausgeschieden wird: $RNH^2 + HCl + H^2O = RHO + NH^4Cl$.

Die Amide gehen also sehr leicht wieder in die entsprechenden Ammoniumsalze über (bei der Einwirkung von Wasser, Alkalien oder Säuren), sie unterscheiden sich aber von diesen Salzen auf das deutlichste. Von den Ammoniumsalzen ist kein einziges unzersetzt flüchtig; meist geben sie beim Erhitzen unter Austritt von Wasser Amide. Die Amide dagegen sind vielfach krystallinische flüchtige, leicht destillirbare Körper, so z. B. die Amide der Essig-, Benzoë-, Ameisensäure und vieler anderen organischen Säuren. Nach dem oben Gesagten können die Amide als Säuren RHO aufgefasst werden, in denen das Hydroxyl HO durch den Ammoniakrest NH^2 ersetzt ist.

42) Wenn NH^3 und CH^4 keinen sauren Charakter besitzen, so hängt dies wahrscheinlich davon ab, dass sie beide viel Wasserstoff enthalten, während in der Blausäure ein Wasserstoffatom unter dem Einflusse zweier säurebildender Elemente (N und C) sich befindet. Das Acetylen C^2H^2 enthält wenig Wasserstoff und zeigt daher schon in gewisser Hinsicht einen sauren Charakter: seine Wasserstoffatome sind durch Metalle leicht ersetzbar.

43) Lösungen der Cyanmetalle, z. B. KCN oder BaC^2N^2 werden sogar von der Kohlensäure, z. B. der Luft, zersetzt. Solche Lösungen lassen sich auch nicht un-



besonders in Gegenwart von Alkalien oder Stickstoff durch ein Gemenge von Kohle mit Alkali (namentlich KHO), oder glüht man ein Gemenge stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit einem Alkali, so vereinigt sich in allen diesen Fällen das Alkalimetall mit Kohlenstoff und Stickstoff und bildet ein Cyanid MCN, z. B. KCN. Das Cyankalium wird in der Praxis in grossen Mengen gebraucht und entsteht nach dem soeben Gesagten unter den verschiedensten Bedingungen, so z. B. beim Ausschmelzen von Roheisen in Hohöfen, besonders wenn Holzkohle, deren Asche Kali enthält, zur Anwendung kommt. Während des Hohofenprozesses kommen der Stickstoff der Luft, das Alkali der Asche und Kohlen bei hoher Temperatur mit einander in Berührung und es entstehen daher bedeutende Mengen von Cyankalium. In der Praxis wird übrigens gewöhnlich nicht direkt Cyankalium dargestellt, sondern eine eigenthümliche Verbindung desselben — Kaliumferrocyanid oder **gelbes Blutlaugensalz.** Diese salzartige Verbindung, welche die Zusammensetzung $K^4FeC^6N^6$ $3H^2O$ besitzt, wird fabrikmässig gewonnen, indem stickstoffhaltige organische Abfälle (von Häuten, Horn u. s. w.) in gusseisernen Kesseln (welche das im Salze enthaltene Eisen liefern) mit Potasche geglüht werden. Dieses gelbe Blutlaugensalz ist dadurch charakterisirt, dass es mit Eisenoxydsalzen FeX^3 — Berlinerblau, eine bekannte blaue Farbe, bildet, woher auch der Name der Cyanverbindungen (vom Griechischen κυάνεος blau) und der Blausäure stammt. Aus dem gelben Blutlaugensalz werden gewöhnlich alle übrigen Cyanverbindungen gewonnen.

Wird dieses Salz mit 2 Theilen Wasser und $^3/_4$ Th. Schwefelsäure gemengt und erhitzt, so zersetzt es sich, analog dem Salpeter, und scheidet flüchtige Cyanwasserstoffsäure aus. Dieselbe wurde 1782 von Scheele entdeckt, der sie aber nur in wässeriger Lösung kannte. Erst Gay-Lussac 1815 stellte die Natur derselben endgiltig fest und bewies, dass sie nur Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff: (CNH) enthält.

Wird das auf oben beschriebene Weise erhaltene Destillat (eine schwache Lösung von HCN) nochmals destillirt und werden die ersten Fraktionen aufgefangen, so kann aus denselben die wasserfreie Säure dargestellt werden. In die abgekühlte konzentrirte Lösung werden Stücke von Chlorcalcium geworfen, wobei die in Chlor-

---

zersetzt aufbewahren, da erstens die freie Cyanwasserstoffsäure an und für sich zersetzt und polymerisirt wird und da sie zweitens mit alkalischen Flüssigkeiten Ammoniak und Ameisensäure gibt. Aus den Lösungen von K^2CO^3 oder Na^2CO^3 scheidet die Cyanwasserstoffsäure keine Kohlensäure aus. Wird aber zu einem Gemenge der Lösungen von K^2CO^3 und HCN eines der Oxyde ZnO, HgO u. ähnl. zugesetzt, so erfolgt Ausscheidung von CO^2. Dies beruht auf der grossen Neigung der Metallcyanide, Doppelsalze zu bilden: es entsteht z. B. $ZnK^2(CN^4)$, eine in Wasser losliche Verbindung.



calciumlösung unlösliche Säure als gesonderte Schicht oben aufschwimmt. Wird dieses Produkt nochmals über Chlorcalcium bei möglichst niedriger Temperatur destillirt, so erhält man die Blausäure in wasserfreiem Zustande. Die Arbeit erfordert ausserordentliche Vorsicht, da die Blausäure sehr giftig und leicht flüchtig ist [44]).

Die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure stellt eine leicht bewegliche und höchst flüchtige Flüssigkeit dar; ihr spezifisches Gewicht beträgt 0,697 bei 18°, bei niedrigeren Temperaturen, besonders im Gemenge mit einer geringen Menge Wasser, erstarrt sie leicht; sie siedet bei 26°, verdampft daher sehr leicht und wäre bei gewöhnlicher Temperatur richtiger als gasförmiger Körper zu bezeichnen. Desto vorsichtiger muss man daher mit dieser Substanz umgehen, die in geringer Menge eingeathmet oder auf die Haut gebracht, Thiere sofort tödtet. Mit Wasser, Weingeist, Aether ist die Cyanwasserstoffsäure in allen Verhältnissen mischbar; schwache Lösungen dieser Säure finden in der Medizin Anwendung [45]). Von

---

44) Man kann das Gemenge der Dämpfe von Wasser und Blausäure, das beim Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz mit Schwefelsäure entsteht, direkt über Chlorcalcium leiten. Das Chlorcalciumrohr muss hierbei abgekühlt werden, erstens weil die Blausäure beim Erwärmen leicht verändert wird, zweitens, weil das Chlorcalcium in der Kälte mehr Wasser absorbirt. Beim Hindurchgehen durch eine genügend lange Schicht von $CaCl^2$ wird das Wasser zurückgehalten und in den Dämpfen bleibt nur Blausäure nach. Dieselbe muss sehr sorgfältig abgekühlt werden, um sie in flüssigen Zustand zu bringen. Gay-Lussac stellte reine Blausäure dar, indem er Chlorwasserstoffgas auf Cyanquecksilber einwirken liess. Dieses letztere Salz kann man in reinem Zustande erhalten, wenn man eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd kocht, die Flüssigkeit filtrirt und durch Abkühlung krystallisiren lässt. Man erhält auf diese Weise $Hg(CN)^2$ in farblosen Krystallen. Uebergiesst man diese Krystalle mit einer konzentrirten Chlorwasserstofflösung und leitet das entweichende Gemenge von Wasserdampf, Chlorwasserstoff und Cyanwasserstoff durch ein Rohr, das Marmorstücke (zur Absorption von Chlorwasserstoff) und Chlorcalcium enthält, so kondensirt sich beim Abkühlen Cyanwasserstoffsäure. Wasserfreie Cyanwasserstoffsäure kann ferner auch durch Zersetzung von erhitztem Cyanquecksilber durch Schwefelwasserstoffgas dargestellt werden. Das Cyan und der Schwefel wechseln hierbei ihre Stellen und es entstehen Cyanwasserstoff und Schwefelquecksilber: $Hg(CN)^2 + H^2S = 2HCN + HgS$.

45) Verdünnte (2-procentige) wässerige Blausäurelösungen erhält man bei der Destillation einiger Pflanzenstoffe. Allgemein bekannt ist unter diesen Produkten das Kirschlorbeerwasser, das durch Mazeration und Destilliren von Kirschlorbeerblättern mit Wasser erhalten wird und Blausäure enthält. Ein ähnliches Wasser erhält man durch Destillation eines Aufgusses von bitteren Mandeln, deren charakteristischer Geschmack und giftige Eigenschaften allgemein bekannt sind. Der bittere Geschmack dieser Mandeln wird durch den Gehalt an einer eigenthümlichen Substanz, sogen. Amygdalin, bedingt. Dieser Körper, der den bitteren Mandeln durch Weingeist entzogen werden kann, wird, wenn zerriebene bittere Mandeln mit Wasser längere Zeit stehen, zu sogen. aetherischem Bittermandelöl (Benzaldehyd), Glykose und Cyanwasserstoff zersetzt:

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C^{20}H^{27}NO^{11}} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} = \underset{\text{Benzaldehyd}}{C^7H^6O} + \underset{\text{Blausäure}}{CNH} + \underset{\text{Glykose}}{2C^6H^{12}O^6}$$

ihren Salzen (Cyanmetallen oder Cyaniden) MCN lösen sich in Wasser—die Salze des K, Na, NH^4, ebenso wie des Ba, Ca, Hg, deren Zusammensetzung $M''(CN)^2$ ist, die Cyanide des Mn; Zn, Pb und and. sind dagegen unlöslich. Mit KCN und ähnlichen Cyaniden bilden diese letzteren Cyanmetalle Doppelsalze; als Beispiel eines solchen wird uns das noch näher zu beschreibende gelbe Blutlaugensalz dienen. Durch Beständigkeit zeichnen sich nicht nur einige dieser Doppelcyanide aus, sondern auch das lösliche $Hg(CN)^2$, das unlösliche AgCN und bei Abwesenheit von Wasser sogar das KCN. In geschmolzenem Zustande wirkt Cyankalium [46]), da es die Elemente K und C enthält, reduzirend. Beim Schmelzen mit Bleioxyd wird es zu cyansaurem Kalium KOCN oxydirt, eine Reaktion, welche den Zusammenhang zwischen HCN und OHCN, d. h. den Nitrilen der Ameisensäure und der Kohlensäure zeigt. Diese Nitrile stehen in demselben Verhältniss zu einander, wie die entsprechenden Säuren, denn Ameisensäure gibt bei der Oxydation Kohlensäure.

Der Zusammenhang, welcher zwischen dem Cyanwasserstoff, den Cyanmetallen, den cyansauren Salzen und den verschiedenen anderen Cyanverbindungen besteht, lässt sich am besten durch die Annahme erklären, dass sie alle ein aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehendes Radical — das Cyan CN — enthalten. Die Blausäure ist demnach Cyanwasserstoff, die Cyansäure — Cyanhydrat; erstere entspricht dem Chlorwasserstoff HCl, letztere der unterchlorigen Säure ClOH. Das freie Cyan muss also aus Cyanwasserstoffsäure bestehen, in welcher Wasserstoff durch Cyan ersetzt ist: $(CN)^2$ oder CNCN. Diese Zusammensetzung muss nach der vorhergehenden Darlegung das Nitril der Oxalsäure besitzen und in der That gibt auch das oxalsaure Ammonium oder das entsprechende Amid (Oxamid), beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid, freies **Cyangas**. Dasselbe Gas entsteht auch aus einigen Cyanmetallen einfach beim Erhitzen derselben. Am besten eignet sich zur Darstellung des Cyans das Cyanquecksilber, das leicht in reinem Zustande zu erhalten ist und dann sich

---

Wird nun das Gemenge (mit Wasser) destillirt, so gehen mit dem Wasserdampf die Blausäure und das Bittermandelöl über. Das Oel ist im Wasser unlöslich oder nur wenig löslich, während die Blausäure im Wasser gelöst wird. Das Bittermandelwasser ist dem Kirschlorbeerwasser ganz ähnlich und wird wie dieses letztere in der Medizin angewandt, selbstverständlich nur in kleinen Mengen, da es giftig ist.

Vollkommen reine, wasserfreie Cyanwasserstoffsäure und ihre verdünnten Lösungen können unzersetzt aufbewahrt werden; konzentrirte Lösungen dagegen halten sich nur in Gegenwart anderer Säuren. In Gegenwart verschiedener Beimengungen entsteht leicht ein braunes Polymeres, das auch in Lösungen von KCN sich bildet.

46) Dieses Salz, das in der Praxis vielfach Anwendung findet, wird beim Kalium beschrieben werden.

durch seine Beständigkeit auszeichnet. Wird diese Verbindung erhitzt, zo zersetzt sie sich, analog dem Quecksilberoxyd, zu metallischem Quecksilber und Cyangas [47]): $HgC^2N^2 = Hg + C^2N^2$. Ein Theil des entstehenden Cyans wird aber stets polymerisirt und geht in einen dunkelbraunen unlöslichen Körper, das **Paracyan**, über, das beim Erhitzen Cyangas gibt [48]).

Das Cyan ist ein eigenthümlich riechendes, farbloses, giftiges Gas, welches sich leicht zu einer farblosen, in Wasser unlöslichen Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,86 kondensirt. Der Siedepunkt dieser Flüssigkeit ist — 21°, daher kann das Cyangas in einer starken Kältemischung leicht verflüssigt werden. Bei — 35° wird das flüssige Cyan fest. Von Wasser wird das Cyangas in bedeutenden Mengen aufgelöst, und zwar absorbirt 1 Vol. Wasser bis 4½ Vol. Cyangas. 1 Vol. Weingeist löst 23 Vol. Cyangas. Solche Lösungen sind jedoch unbeständig. Der Hitze widersteht das Cyangas, ohne zersetzt zu werden, relativ gut; bei der Einwirkung von elektrischen Funken dagegen scheidet es Kohle aus und hinterlässt ein dem ursprünglichen Volum des Cyangases gleiches Stickstoffvolum. Infolge seines Kohlenstoffgehaltes brennt das Cyangas mit röthlich-violetter Flamme. Diese Färbung verleihen in grösse-

47) Zur Darstellung von Cyangas muss vollkommen trockenes Cyanquecksilber angewandt werden, da in Gegenwart von Feuchtigkeit dieses Salz beim Glühen Ammoniak, Kohlensäure und Blausäure bildet. Anstatt des Cyanquecksilbers kann auch ein Gemenge von vollkommen trocknem gelbem Blutlaugensalz und Chlorquecksilber genommen werden; in der Retorte selbst findet dann doppelte Umsetzung und Bildung von Cyanquecksilber statt. Cyansilber gibt ebenfalls beim Glühen Cyangas.

48) Das **Paracyan**, ein brauner Körper von der Zusammensetzung des Cyans, bildet sich immer im Rückstande, wenn Cyan, nach welcher Methode es auch sei, dargestellt wird. Cyansilber z. B. schmilzt bei schwachem Erhitzen, scheidet bei weiterem Erhitzen Cyangas aus, während der Rückstand bedeutende Mengen von Paracyan enthält. Merkwürdig ist hierbei, dass gerade die Hälfte des Cyans in gasförmigem Zustande entweicht, während die andere Hälfte in Paracyan sich umwandelt. Das im Rückstande neben Paracyan entstandene metallische Silber wird durch Quecksilber, dann durch Salpetersäure (die auf Paracyan nicht einwirkt) ausgezogen. — Wird Paracyan im Vacuum erhitzt, so zersetzt es sich unter Bildung von Cyangas, der Druck p kann aber bei einer gegebenen Temperatur t eine bestimmte Grenze nicht übersteigen, so dass die Zersetzung äusserlich den Charakter einer einfachen Verdampfung trägt. Trotzdem haben wir es hier mit einer vollständigen Umwandlung zu thun, die aber, wie der Uebergang der Cyanursäure in Cyansäure, in einem bestimmten **Dissoziationsdruck** ihre Grenze findet und in Gemässheit mit den Gesetzen der Dissoziation verläuft. Troost und Hautefeuille (1868) haben für die Zersetzung des Paracyans folgende Tensionen gefunden:

t =	530°	581°	600°	635°
p =	90	143	296	1089 mm.

Schon bei 550° wird indessen ein Theil des Cyans zu C und N zersetzt. Der umgekehrte Uebergang des Cyans in Paracyan beginnt bei 350° und erlangt bei 600° eine bedeutende Geschwindigkeit. Dieser Uebergang (die Polymerisation) zeigt dieselbe Analogie mit dem Uebergange von Dämpfen in den festen Zustand, wie die Umwandlung des Paracyans in Cyan mit der Verdampfung.

rem oder geringeren Maasse alle Stickstoffverbindungen der Flamme. Beim Verbrennen gibt das Cyangas Kohlensäuregas und Stickstoff. Dieselben Produkte erhält man, wenn man Cyangas mit Sauerstoff im Eudiometer explodiren lässt oder dasselbe mit gewissen Oxyden in der Glühhitze zusammenbringt.

Der Zusammenhang des Cyans mit den Cyanmetallen ergibt sich nicht nur aus seiner Entstehungsweise (aus Quecksilbercyanid), sondern auch daraus, dass Natrium oder Kalium beim Erhitzen in diesem Gas sich entzünden, wobei die Cyanide dieser Metalle entstehen. Aus einem Gemenge von Cyangas und Wasserstoff entsteht beim Erhitzen auf 500° (Berthelot) [49]) oder bei der Einwirkung der stillen Entladung (Boileau) Cyanwasserstoff. Diese gegenseitigen Uebergänge lassen es zweifellos erscheinen, dass alle Nitrile der organischen Säuren ein und dieselbe Gruppe — das Cyan — enthalten, wie alle organischen Säuren die aus den Elementen der Kohlensäure bestehende Carboxylgruppe.

Ausser den Amiden [50]), Nitrilen (oder Cyanderivaten RCN) und Nitroverbindungen (welche den Salpetersäurerest NO^2 enthalten) gibt es zahlreiche andere Verbindungen, die gleichzeitig Kohlenstoff und Stickstoff enthalten. Ihre Beschreibung gehört aber in die organische Chemie.

Zehntes Kapitel.

Chlornatrium. Berthollet's Lehre. Chlorwasserstoff.

In den vorhergehenden Kapiteln lernten wir die wichtigsten Eigenschaften der vier Elemente — Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff — kennen, die zuweilen. da die organischen Stoffe aus ihnen bestehen, unter dem Namen der *Organogene* zusammengefasst werden. Die Verbindungen dieser Elemente unter einander

---

49) Das Cyan wird (wie das Chlor) von einer Aetznatronlösung absorbirbt, es entstehen Cyannatrium und cyansaures Natrium: $C^2N^2 + 2NaHO = NaCN + CNNaO + H^2O$; übrigens zersetzt sich das cyansaure Salz relativ leicht und auch ein Theil des Cyans erleidet weitergehende Umwandlungen.

50) Wenn wir überhaupt Verbindungen, welche den Ammoniakrest NH^2 enthalten, als Amide bezeichnen, so gehören zu ihnen auch einige der sogen. *Amine*, d. h. Kohlenwasserstoffe C^nH^{2m}, in welchen Wasserstoff durch NH^2 ersetzt ist, z. B. Methylamin CH^3NH^2, Anilin $C^6H^5NH^2$ u. a. Die Amine können überhaupt als Ammoniak angesehen werden, in welchem der Wasserstoff ganz oder zum Theil durch Kohlenwasserstoffradikale ersetzt ist, z. B. Trimethylamin $N(CH^3)^3$. Wie das Ammoniak, besitzen diese Körper die Fähigkeit, sich mit Säuren zu verbinden und krystallinische, den Ammoniumsalzen ähnliche Salze zu bilden. Sie finden sich auch in der Natur und führen den allgemeinen Namen der **Alkaloide**: so z. B. das als Arzneimittel bekannte Chinin, das Nicotin im Tabak u. a.

können als Typen aller andern chemischen Verbindungen dienen, denn sie erscheinen in solchen atomistischen Verhältnissen (die Verbindungstypen, -formen oder-stadien), in welchen auch alle anderen Elemente sich mit einander verbinden.

Wasserstoff HH	oder	überhaupt	H R
Wasser H^2O	»	»	H^2R
Ammoniak H^3N	»	»	H^3R
Methan H^4C	»	»	H^4R.

Die angeführten Verbindungen enthalten auf ein Atom des betreffenden Elementes — ein, zwei, drei oder vier Atome Wasserstoff. Verbindungen eines Atomes Sauerstoff mit drei oder vier Atomen Wasserstoff sind nicht bekannt, folglich fehlen dem Sauerstoffatom gewisse Eigenschaften, die wir in den Atomen des Kohlenstoffs oder Stickstoffs antreffen.

Die Fähigkeit eines Elementes mit Wasserstoff (oder einem demselben ähnlichen Element) eine Verbindung von bestimmter Zusammensetzug zu bilden, ermöglicht es, die Zusammensetzung seiner anderen Verbindungen vorauszusehen. Wenn wir z. B. wissen, dass das Element M sich mit Wasserstoff zu HM verbindet und andere Verbindungen, wie H^2M, H^3M überhaupt H^nM^m, mit Wasserstoff nicht gibt, so müssen wir nach dem Substitutionsgesetz annehmen, dass dieses Element die Verbindungen M^2O, M^3N, MHO, MH^3C u. s. w. bilden kann. Ein solches Element ist z. B. das Chlor. Wenn ein dem Sauerstoff ähnliches Element R mit Wasserstoff die Verbindung H^2R gibt, so müssen wir erwarten, dass die übrigen Verbindungen dieses Elementes dem Wasserstoffhyperoxyd, den Metalloxyden, der Kohlensäure, dem Kohlenoxyd u. a. ähnlich sein werden. Ein solches Element ist z. B. der Schwefel. Wir können also die Elemente nach ihrer Analogie mit H, O, N, C unterscheiden und auf Grund dieser Analogie, wenn auch nicht die Eigenschaften (z. B. den sauren oder basischen Charakter), so doch die Zusammensetzung einiger[1]) ihrer Verbindungen vor-

---

1) Nach dem Prinzip der Werthigkeit oder Valenz lassen sich nicht alle von einem Elemente gebildeten Verbindungen voraussehen, da die Valenz der Elemente nicht konstant ist und ausserdem bei den einzelnen Elementen nicht gleichmässig variirt. In CO^2, COX^2, CH^4 und der grossen Menge der ihnen entsprechenden Kohlenstoffverbindungen ist der Kohlenstoff vierwerthig, in CO muss man entweder den Kohlenstoff als zweiwerthig betrachten oder annehmen, dass die Werthigkeit des Sauerstoffs sich verändert Nun ist aber gerade der Kohlenstoff ein Element, dessen Werthigkeit konstanter, als die aller anderen Elemente ist. Der Stickstoff in NH^3, $NH^2(OH)$, N^2O^3, sogar in CNH kann als dreiwerthig gelten. In NH^4Cl, $NO^2(OH)$ und allen denselben entsprechenden Verbindungen muss er dagegen als fünfwerthig angenommen werden. In N^2O besitzt der Stickstoff eine unpaare (die Valenz des Sauerstoffs $= 2$ angenommen), in NO dagegen eine paare Werthigkeit. Wenn der Schwefel in vielen seiner Verbindungen zweiwerthig, wie der Sauerstoff ist (z. B. in H^2S, SCl^2, KHS u. a.), so lässt sich nach diesen Verbindungen nicht voraussehen, dass



aussehen. Aus dem Gesagten ergibt sich, was unter **dem Begriffe der Aequivalenz oder Werthigkeit der Elemente** zu verstehen ist. Der Wasserstoff ist als Repräsentant der monovalenten oder einwerthigen Elemente anzusehen. welche die Verbindungen RH, R(OH), R^2O, RCl, R^3N, R^4C u. s. w. bilden; der Sauerstoff, in dem Zustande, in welchem er in das Wasser eingeht, als Reprä-

---

er auch SO^2, SO^3, SCl^4, $SOCl^2$ und eine Reihe ähnlicher Verbindungen bildet, in denen seine Valenz höher als 2 ist. Das Schwefligsäureanhydrid SO^2 zeigt in vielen Hinsichten die grösste Aehnlichkeit mit CO^2, wenn daher C vierwerthig ist, so muss auch S in SO^2 dieselbe Werthigkeit besitzen. — Wie diese Beispiele zeigen, kann das Prinzip der Werthigkeit beim Studium der Elemente nicht als Grundlage dienen, obgleich es die Erfassung zahlreicher Analogien ausserordentlich erleichtert. Eine bestimmte Werthigkeit darf nicht als Grundeigenschaft der Atome und Elemente angesehen werden, sie kann aber dennoch bei der Betrachtung der Verbindungen solcher Elemente wie Kohlenstoff, der in allen gewöhnlichen, besonders aber in den Grenzverbindungen und in den denselben nahe stehenden Verbindungen, immer als vierwerthiges Element auftritt, von grossem Nutzen sein.

Die wichtigsten Gründe, welche gegen die Annahme der Werthigkeit als Ausgangsbegriff bei der Betrachtung der Elemente und ihrer Verbindungen sprechen, sind meiner Ansicht nach, die folgenden vier: 1) Die einwerthigen Elemente H, Cl u. a. treten im freien Zustande als Molekeln H^2 Cl^2 u. s. w. auf, d. h. sie verdoppeln sich, wie auch zu erwarten war, ähnlich den einwerthigen Resten CH^3, OH, CO^2H u. s. w., die als C^2H^6, O^2H^2, $C^2O^4H^2$ (Methan, Wasserstoffhyperoxyd, Oxalsäure) auftreten; indessen enthalten die Molekeln von Kalium und Natrium (bei hohen Temperaturen vielleicht auch Jod) im freien Zustande nur ein Atom: K, Na. Hieraus folgt, dass *freie Affinitäten* existiren können; dann steht aber auch nichts der Annahme entgegen, dass in allen ungesättigten Verbindungen freie Affinitäten vorhanden sein können und das z. B. in der Verbindung C^2H^4 die beiden Kohlenstoffatome sich gegenseitig mit je einer Affinität binden, je zwei Affinitäten den Wasserstoff sättigen, während die vierte Affinität jedes Kohlenstoffatomes frei bleibt. Mit der Annahme von freien Affinitäten muss man aber überhaupt auf alle Vortheile der Anwendung des Valenzbegriffes verzichten. 2) Es gibt Fälle, wo einwerthige Elemente R sich zu komplizirteren Molekeln als R^2 verbinden und Molekeln R^3, R^4 u. s. w. geben, wie z. B. Na^2H. Dies zwingt nun entweder die Existenz von freien Affinitäten zuzugeben oder anzunehmen, dass solche Elemente wie H und Na, welche ein Maass der Werthigkeit anderer Elemente bilden, ihre Werthigkeit verändern können. 3) Das periodische System der Elemente, das wir später kennen lernen werden, zeigt, dass die Veränderung der Formen der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen gesetzmässig vor sich geht: Chlor ist einwerthig dem Wasserstoff und 7-werthig dem Sauerstoff gegenüber. Schwefel ist zweiwerthig im Verhältniss zum Wasserstoff und 6-werthig zum Sauerstoff; Phosphor 3-werthig zum Wasserstoff und 5-werthig zum Sauerstoff. Die Summe der beiden Valenzen beträgt in allen Fällen 8. Nur C (und seine Analogen, wie z. B. Si) sind vierwerthig sowol zum Wasserstoff, als auch zum Sauerstoff. Es liegt also die Eigenschaft, ihre Werthigkeit zu ändern im Wesen der Elemente und die konstante Werthigkeit kann daher nicht als Grundeigenschaft der Elemente betrachtet werden. 4) Die Krystallhydrate (z. B. NaCl $2H^2O$ oder NaBr $2H^2O$) Doppelsalze (z. B. $PtCl^4$ 2KCl, H^2SiF^6 u. s. w.) und ähnlich zusammengesetzte Verbindungen zeigen, dass nicht nur die Elemente selbst, sondern auch ihre gesättigten (Grenz-) Verbindungen noch weitere Vereinigungen eingehen können. Eine bestimmte Werthigkeit der Elemente annehmen hiesse also eine Beschränkung anerkennen, die in der Natur der chemischen Umwandlungen nicht begründet ist.

sentant der bivalenten oder zweiwerthigen Elemente, welche die Verbindungen RH^2, RO, RCl^2, RHCl, R(OH)Cl, $R(OH)^2$, R^2C, RH^2C u. s. w. bilden; der Stickstoff des Ammoniaks als Repräsentant der trivalenten oder dreiwerthigen Elemente, welche die Verbindungen: RH^3, R^2O^3, $R(OH)^3$, RCl^3, RN, RHC u. s. w. bilden; der Kohlenstoff endlich als Repräsentant der tetravalenten oder vierwerthigen Elemente, welche die Verbindungen RH^4, RO^2, $RO(OH)^2$, $R(OH)^4$, RHN, RCl^4, $RHCl^3$ u. s. w. bilden. Dieselben **Verbindungsformen** oder Formen der Atomkombinationen finden sich bei allen übrigen Elementen, von denen die einen mit H, andere mit O, noch andere mit N oder C Aehnlichkeiten aufweisen. Neben diesen quantitativen Analogien, welche das Substitutionsgesetz voraussehen lässt (Kap. VI), bestehen zwischen den Elementen auch qualitative Analogien, welche in den im Vorhergehenden beschriebenen Verbindungen der Organogene nicht in ihrem ganzen Umfange sich erkennen lassen und ihren prägnantesten Ausdruck in der Bildung von Basen, Säuren und Salzen verschiedener Typen und Eigenschaften finden. Da es für das weitere Studium der Elemente und ihrer Verbindungen von besonderer Wichtigkeit ist, die Salze als eigenthümliche, den Säuren und Basen entsprechende Verbindungen kennen zu lernen und da das Kochsalz oder Chlornatrium. NaCl in jeder Beziehung als Typus eines Salzes dienen kann, so gehen wir zunächst zur Beschreibung desselben über, um dann die Säure HCl und die Base NaOH und zuletzt die diesen letzeren entsprechenden Elemente: das Metalloid Chlor und das Metall Natrium zu betrachten.

Chlornatrium, (Natriumchlorid), NaCl, ist das allgemein bekannte, gewöhnliche Kochsalz: es findet sich im Urgebirge der Erdkruste [2]), aus welchem es durch das atmosphärische Wasser allmählich gelöst wird und in geringer Menge in alle fliessenden Wasser gelangt, die es den Meeren und Ozeanen zuführen. Durch diesen Prozess

2) Zu den Gesteinen der Urformation rechnet man diejenigen, die keine durch Absetzen aus dem Wasser bedingte Schichtenbildung zeigen, keine Pflanzen- und Thierreste enthalten, sich unter den abgesetzten Erdschichten befinden und überall ihrer Zusammensetzung und ihrer, gewöhnlich krystallinischen Struktur nach gleichartig sind. Nimmt man an, dass die Erde sich ursprünglich in einem feurig-flüssigen Zustande befand, so gehören zur Urformation die Gesteine, welche zuerst die feste Erdrinde bildeten. Aber selbst bei Annahme dieser Hypothese über die Entstehung der Erde muss zugegeben werden, dass auf die ursprünglich gebildete Erdkruste die darauf folgenden Sedimente aus dem Wasser verändernd einwirkten; es sind daher als Urgesteine diejenigen anzusehen, aus deren Zersetzungsprodukten (unter dem Einfluss der Atmosphäre, des Wassers, vulkanischer Ausbrüche, der Organismen u. s. w.) alle Gesteinsarten und Substanzen der Erdoberfläche entstanden sind. Die Entstehung der verschiedenen Gesteine lässt sich nach den bis jetzt bekannten Thatsachen nur bis zur Urformation verfolgen, zu der z. B. die Granite, Gneisse und Porphyre gehören.

hat sich im Laufe der Zeit, seit dem Bestehen der Erde, das Kochsalz in grosser Menge in den Ozeanen angesammelt, deren Wasser unter Zurücklassung des Salzes verdunstete. Das Meerwasser ist nicht nur die Quelle zur direkten Gewinnung des darin gelösten Salzes, sondern es verdanken ihm ihre Entstehung auch die Steinsalzlager und die Salzquellen und Salzseen, aus denen gleichfalls Kochsalz gewonnen wird.

Die Gewinnung des Kochsalzes *aus dem Meerwasser* geschieht auf verschiedene Weise. In südlichen Gegenden, namentlich an den Ufern des Atlantischen Ozeans, des Mittelländischen und des Schwarzen Meeres benutzt man dazu die heisse Sommerzeit, indem man an niedrig gelegenen Ufern Reihen von mit einander kommunizirenden flachen Bassins anlegt, welche von dem Meere entweder

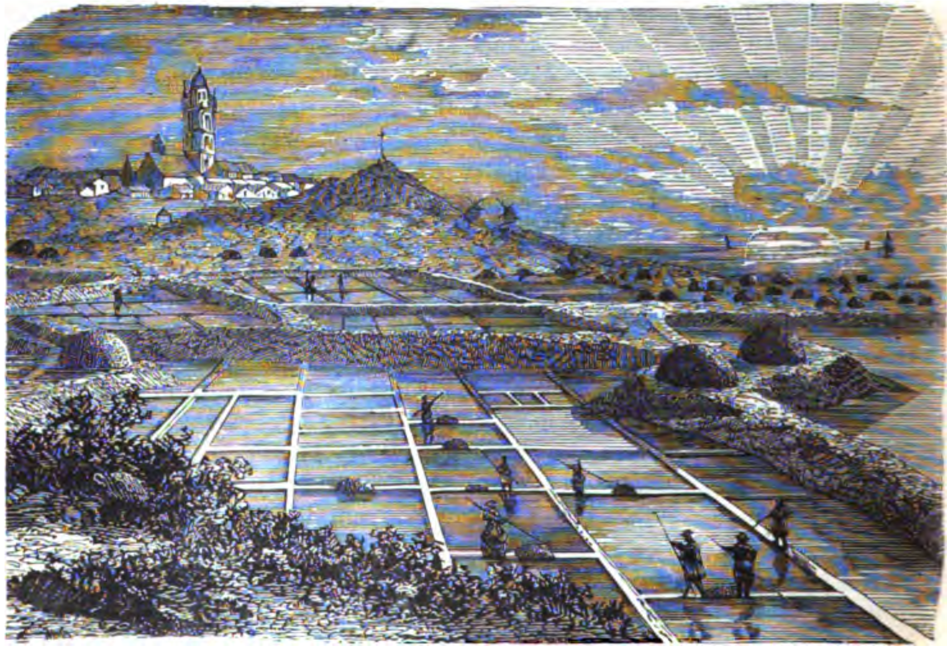


Fig. 104. Das in der Bretagne übliche Verfahren zur Gewinnung des Kochsalzes aus dem Meerwasser durch Verdunsten des letztern in Bassins.

durch natürliche Erhöhungen oder durch aufgeworfene Wälle geschieden sind. In die höher gelegenen Bassins lässt man das Meerwasser während der Fluth einfliessen oder schafft es mittelst Pumpen hinein. Eine merkliche Verdunstung des eingelassenen Wassers beginnt schon im April. In dem Maasse wie das Wasser verdunstet, lässt man es in die folgenden Bassins fliessen, während man das obere Bassin wieder mit frischem Meerwasser füllt, oder man richtet es so ein, dass das Wasser allmählich durch

die verschiedenen Bassins fliesst. Selbstverständlich muss der Boden der Bassins möglichst undurchlässig für Wasser sein und er wird daher mit Lehm ausgelegt. Die Ausscheidung der Kochsalz-Krystalle beginnt, wenn die Verdunstung so weit vorgeschritten ist, dass der Salzgehalt auf 28 pCt. gestiegen ist, was 28° des Aräometers von Baumé entspricht. Die Krystalle werden dann herausgeschöpft und finden ohne weiteres als Kochsalz Verwendung. Gewöhnlich schöpft man nur die erste Hälfte des Chlornatriums aus, das sich aus dem Meerwasser ausscheiden kann, weil die andere Hälfte einen bitteren Geschmack besitzt, der von einer Beimengung von Magnesiumsalzen, die sich zugleich mit dem Kochsalz ausscheiden, herrührt. In einigen Gegenden, wie z. B. im Rhône-Delta, auf der Insel Camargue, lässt man das Wasser vollständig verdunsten, [3]) um auch die Magnesium- und Kaliumsalze, die sich zuletzt ausscheiden, zu gewinnen. Beim Verdunsten des Meerwassers scheiden sich nämlich verschiedene Salze aus. In dem Wasser der Ozeane ist das Chlornatrium in solcher Menge enthalten, dass es bei der Verdunstung, trotz seiner leichten Löslichkeit, das Wasser bald sättigt und sich auszuscheiden beginnt. Aus 100 Theilen Ozeanwasser scheidet sich bei der natürlichen und künstlichen Verdunstung anfangs etwa ein Theil ziemlich reinen Kochsalzes aus, von welchem im Ganzen gegen $2^1/_2$ pCt. im Wasser enthalten sind. Der Rest des Kochsalzes scheidet sich schon zugleich mit den bitteren Magnesiumsalzen aus, welche die Hauptbeimengung des im Meerwasser enthaltenen Kochsalzes ausmachen. Ihrer grossen Löslichkeit und ihrer geringen Menge wegen (die weniger als 1 pCt. beträgt) scheiden sich diese Magnesiumsalze in den ersten Krystallisationen nur als eine unbedeutende Beimengung zum Kochsalze aus, während in den folgenden Krystallisationen ihre Ausscheidung zugleich mit dem Kochsalze erfolgt. Gleichzeitig und selbst noch vor dem Kochsalz scheidet sich aus dem Meerwasser, infolge seiner geringen Löslichkeit der darin enthaltene Gyps oder das schwefelsaure Calcium, $CaSO^4 2H^2O$, aus. Nach der Ausscheidung ungefähr der Hälfte des Kochsalzes, scheidet sich bei der weiteren Verdunstung des Meerwassers ein Gemisch von Kochsalz mit schwefelsaurem Magnesium aus, worauf dann die Ausscheidung des Chlorkaliums und Chlormagnesiums beginnt, welche in gemeinschaftlicher Verbindung als Doppelsalz $KMgCl^3 6H^2O$ auskrystalliren. Dieses in der Natur vorkommende Salz wird Karnallit

3) Die Kaliumsalze (das sogen. Sommersalz) wurden auf der Insel Camargue noch in den 60-ger Jahren gewonnen, jetzt aber erhält man sie viel billiger in Stassfurt, wo die Verdampfung und Ausscheidung des Salzes auf natürlichem Wege vor sich gegangen ist, so dass das Stassfurter Salz nur der Reinigung unterworfen zu werden braucht, welche auch das aus dem Meerwasser gewonnene «Sommersalz» erfordert.

genannt und ist als eine Krystallhydrat-Verbindung von KCl mit $MgCl^2$ anzusehen [4]). Nach der Ausscheidung des Karnallits bleibt eine sirupartige Mutterlauge zurück, welche viel Chlormagnesium im Gemisch mit verschiedenen anderen Salzen enthält [5]). Meistens lässt man das Meerwasser nur verdunsten, um Chlornatrium daraus zu gewinnen; sobald sich daher merkliche Beimengungen von Magnesiumsalzen [6]) auszuscheiden beginnen, lässt man die übriggebliebene Lösung wieder in das Meer fliessen.

Derselbe Process, den man jetzt künstlich zur Gewinnung des Salzes aus dem Meerwasser anwendet, ging fortwährend im Laufe der verschiedenen geologischen Perioden seit dem Bestehen der Erde in grossartigem Maasstabe vor sich; durch das Emporheben einzelner Gegenden wurden Meerestheile von der übrigen Wassermasse losgerissen (das Todte Meer z. B. ist ein von dem Mittelländischen und der Aralsee ein von dem Kaspischen Meere abgetrennter Theil), das Wasser verdunstete und, wenn die Masse des zufliessenden Süsswassers geringer war, als die des verdunstenden Wassers, so bildete sich Steinsalz. Ein steter Begleiter des Steinsalzes muss der mit demselben auch in der That immer vorkommende Gyps sein, der sich aus dem Meerwasser noch vor dem Chlornatrium ausscheidet. Wo man Gypsschichten antrifft, kann man daher auch nach Kochsalz suchen. Der Gyps bleibt aber (als ein wenig lösliches Salz) an der Stelle seiner Ablagerung zurück, während das Kochsalz (seiner Löslichkeit wegen) durch Regen und fliessendes Süsswasser gelöst und fortgetragen werden kann, so dass in Gypslagern das Kochsalz auch fehlen kann, während

4) Das Doppelsalz von KCl und $MgCl^2$ bildet sich nur in Lösungen, welche einen Ueberschuss von $MgCl^2$ enthalten, da Wasser, indem es das löslichere $MgCl^2$ auszieht, zugleich das Doppelsalz zersetzt.

5) Da eine Grundeigenschaft der Salze die Austauschfähigkeit ihrer Metalle ist, so lässt sich nicht feststellen, welche Salze im Meerwasser enthalten sind, denn sicher ist nur, dass das Wasser die Metalle M (einwerthige, wie Na und K, und zweiwerthige, wie Mg und Ca) und die Halogene X (und zwar einwerthige, wie Cl, Br und zweiwerthige, wie SO^4 und CO^3) enthält, welche darin in den verschiedensten Kombinationen vertheilt sein können; das K z. B. kommt als KCl, KBr, K^2SO^4 vor, desgleichen die Metalle Na, Mg und Ca. Beim Eindampfen scheiden sich die verschiedenen Salze in der Reihenfolge aus, welche durch die Sättigungsgrenze bedingt wird. Einen Beweis hierfür gibt uns das Verhalten der Lösung eines Gemisches von NaCl und $MgSO^4$ (beide Salze werden, wie oben erwähnt, aus dem Meerwasser gewonnen); beim Eindampfen scheidet diese Lösung Krystalle der beiden darin enthaltenen Salze aus, beim Abkühlen zuerst das Salz $Na^2SO^4\ 10H^2O$, weil bei niederen Temperaturen dessen Sättigungsgrenze zuerst erreicht wird. Die Lösung muss also, ausser $MgSO^4$ und NaCl, auch die Salze $MgCl^2$ und Na^2SO^4 enthalten. Dasselbe ist auch im Meerwasser der Fall.

6) Das aus dem Meerwasser gewonnene Salz setzt man in Haufen dem Regen aus, damit es durch das Regenwasser gereinigt (raffinirt) werde, denn letzteres sättigt sich bald mit dem Kochsalz und löst dann nur noch die Beimengungen desselben auf.

umgekehrt, überall wo Kochsalz vorhanden ist, auch Gyps angetroffen wird. Da die geologischen Veränderungen, denen unsere Erdoberfläche unterliegt, natürlich fortdauern, so erscheinen auch jetzt an Stelle früher vorhandener, aber nun zurückgewichener Meere Salzseen, zuweilen in bedeutender Ausdehnung. Auf solche Weise sind viele der Salzseen entstanden, die sich an den Niederungen der Wolga und in den Kirgisensteppen befinden, wohin sich in einer, der gegenwärtigen vorausgegangenen geologischen Epoche das Aralisch-Kaspische Meer erstreckt haben muss. Zu diesen Salzseen gehören der See von Baskuntschak (im Kreise Krasnojarsk des Gouvernements Astrachan, eine Fläche von 112 Quadr.-Kilometer einnehmend), der Eltonsee (200 Quadratkilometer gross, in einer Entfernung von 149 Kilometern vom linken Wolgaufer) und eine Menge (gegen 700) anderer Salzseen in den Wolganiederungen. In denjenigen dieser Seen, zu welchen der jährliche Zufluss von Süsswasser geringer ist, als das verdunstende Wasser, und die schon so viel Salz enthalten, dass ihr Wasser gesättigt ist, muss entweder bereits ausgeschiedenes Salz am Boden vorhanden sein, oder es muss sich solches jährlich während des Sommers ausscheiden. Derselbe Charakter kommt auch einigen an den Ufern des Asowschen Meeres, z. B. in der Nähe von Genitschesk und Berdjansk gelegenen Seen zu. Auch der salzdurchtränkte Boden einiger mittelasiatischer Steppengegenden, in denen Mangel an atmosphärischen Niederschlägen herrscht, ist auf dieselbe Weise entstanden, indem das Meer allmählich austrocknete und das zurückgebliebene Salz vom Süsswasser noch nicht ausgewaschen werden konnte. Als Hauptergebniss dieses in der Natur vor sich gegangenen Prozesses erscheinen die grossen Steinsalzmassen, welche aber allmählich von dem in das Erdreich dringenden Wasser wieder weggewaschen werden. Das fortwährend durch die Steinsalzlager sickernde Wasser kommt an verschiedenen Stellen der Erdoberfläche in Form von *Salzquellen* zum Vorschein. Salzquellen zeigen folglich das Vorhandensein von Steinsalzlagern in der Tiefe an. Wenn das unterirdische Wasser längere Zeit über Salzschichten fliesst, so sättigt es sich mit dem Salze, wird dann aber beim Weiterfliessen über wasserundurchlässige (Thon-) Schichten mit dem durch den Boden dringenden Süsswasser wieder verdünnt. Je weiter daher eine Salzquelle von dem von ihm durchflossenen Steinsalzlager entfernt ist, desto geringer wird ihr Salzgehalt sein; dagegen kann man durch bis ins Salzlager dringende tiefe Bohrungen vollkommen gesättigte Salzsoolen erhalten. Richtet man sich nach den vorhandenen Salzquellen und der Lage der Erdschichten, so kann man zu den Steinsalzlagern selbst gelangen, welche sich zuweilen tief unter anderen Erdschichten befinden. Auf solche Weise sind in der Nähe

von Brjanzewka und Dekonowka im Kreise Bachmut des Gouvernements Jekaterinoslaw in einer Tiefe von 20 Metern Steinsalzlager von 35 Meter Mächtigkeit aufgefunden worden, aus denen (seit 1880) das schönste Steinsalz in grossen Mengen gewonnen wird. Als Richtschnur dienten bei der Auffindung dieser Salzlager die in der Nähe von Slawjansk und Bachmut befindlichen Salzquellen und die Bohrlöcher, welche in der Gegend zur Gewinnung von konzentrirten (gesättigten) Salzsoolen angelegt worden waren. In erster Reihe müssen aber in dieser Beziehung die so viel Bemerkenswerthes bietenden Steinsalzlager von Stassfurt (südlich von Magdeburg) genannt werden. Die zahlreichen salzhaltigen Quellen in dieser und den benachbarten Gegenden liessen schon frühe auf die Existenz von Salzlagern schliessen [7]) und mittelst tiefer Bohrungen erhielt man in der That an Salz sehr reiche, ja selbst gesättigte Soolen. Durch noch tiefer dringende Bohrungen erreichte man Salzlager, deren oberste Schichten aus bitterem, ungeniessbarem Salze bestanden, welches infolge dessen Abraumsalz genannt wurde. Bei noch weiterem Eindringen in die Tiefe gelangte man endlich zu mächtigen Lagern von wirklichem Steinsalz. Die oberen Salzschichten des Stassfurter Lagers, welche ausserdem noch verschiedene Kalium-, Magnesium- und Natriumsalze enthalten, liefern uns den augenscheinlichen Beweis, dass das Steinsalz aus dem Meerwasser stammt. Selbstverständlich ist es, dass nicht nur die vollständige Verdampfung eines Meeres, bis zur Ausscheidung von Karnallit, sondern auch der Umstand, dass die so leicht löslichen, sich aus dem Meerwasser nach dem Kochsalze ausscheidenden Salze unter anderen Erdschichten sich bis auf unsere Zeit erhalten haben, als ganz exklusive Erscheinungen zu betrachten sind. Das Stassfurter Salzlager hat daher in wissenschaftlicher Beziehung eine grosse Bedeutung, ganz abgesehen davon, dass es ein so reicher Fundort an Kaliumsalzen ist, die in der Technik vielfach verwendet werden. Längst bekannte Fundorte von Steinsalz sind die von

7) Als die deutschen Gelehrten, gestützt auf die über die Bohrlöcher und die Richtung der Erdschichten gesammelten Daten, genau die Stelle und Tiefe der Salzlager in Stassfurt angegeben hatten und die von der Regierung ausgeführten Bohrungen auf eine Salzschicht gestossen waren, die bitteres und ungeniessbares Salz enthielt, so fehlte es nicht an Stimmen, die in ihrer Unwissenheit die Wissenschafft verhöhnten, und der Erfolg erschien so zweifelhaft, dass sogar die weiteren Arbeiten zur Vertiefung der bereits angelegten Schachte eingestellt werden mussten. Es kostete nicht wenig Anstrengungen die Regierung zur Fortsetzung der Arbeiten zu bewegen. Jetzt, nachdem die tiefer liegenden mächtigen Schichten reinen Salzes zu den bedeutenden Reichthümern Deutschlands gezählt werden und die zuerst angetroffenen «Abraumsalze» sich als die werthvollsten erwiesen haben (zur Gewinnung der Salze des K und Mg) müssen die Stassfurter Salzlager als eine der wissenschaftlichen Errungenschaften zum Nutzen der Menschheit betrachtet werden.

Wieliczka in der Nähe von Krakau und die von Cordowa in Spanien. In Russland sind bekannt: a) die direkt zu Tage tretenden grossartigen, massiven Steinsalzlager der *Iletzkaja Zastschita*, am linken Ufer des Uralflusses im Gouvernement Orenburg, (die Ausdehnung dieses Lagers beträgt 3 Quadr.-Kilom. und die Mächtigkeit 140 Meter), b) die Fundorte von *Tschingak* im Kreise Jenotajewsk des Gouv. Astrachan (96 Kilom. von der Wolga); c) von *Kuljpinsk* im Kaukasus am Araxes im Gouv. Eriwan (die Mächtigkeit des Lagers erreicht 150 Meter); d) von *Kagyzman* im Gebiete von Kars und e) von Krasnowodsk in Transkaspien.

Wenn das in die Erde dringende Wasser längere Zeit hindurch mit dem Steinsalze in Berührung bleibt, so bilden sich gesättigte Salzsoolen, welche man mittelst Bohrlöcher gewinnen kann, wie dies z. B. in den Gouvernements von Perm, Charkow und Jekaterinoslaw geschieht. In Berchtesgaden in Baiern (im Salzkammergut) dagegen wird das unter der Erde befindliche mit viel Thon vermengte Steinsalz durch künstlich zugeleitetes Wasser ausgelaugt. Bei geringem Salzgehalt verursacht die Konzentration der Salzsoolen durch Eindampfen zu grosse Kosten und man benutzt daher eine billigere Methode, indem man die Verdunstung der Salzlösung durch den Wind bewirken lässt. Man errichtet zu diesem Zwecke sogenannte *Gradirwerke*, welche sich zuweilen mehrere Kilometer weit hinziehen und zwar in einer zum herrschenden Winde senkrechten Richtung. Die Gradirwerke sind offene mit Reisig ausgefüllte Gerüste, über welche eine Rinne a (Fig. 105) läuft, in die das zu verdunstende Salzwasser hinaufgepumpt wird. Beim Ueberfliessen aus dieser Rinne vertheilt sich das Wasser über den Reisig in dünnen Schichten, die eine grosse Verdunstungs-Fläche aufweisen, infolge dessen während der warmen Jahreszeit und bei windigem Wetter die herabfliessende Salzlösung schnell konzentrirt wird. In einem grossen unter dem Gradirwerk angebrachten Reservoir sammelt sich allmählich die abtropfende Lösung,

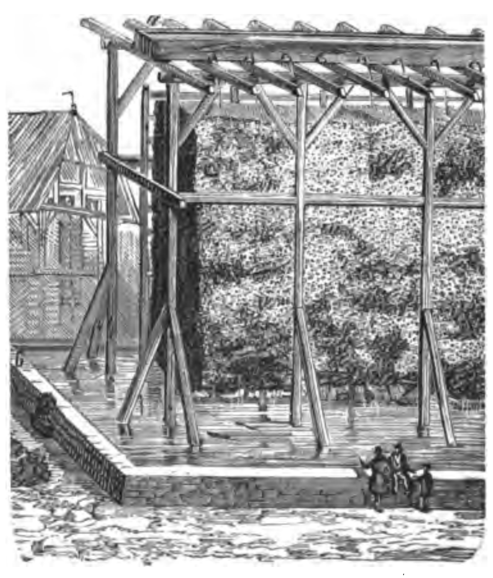


Fig. 105. Gradirwerk zum Verdunsten des Wassers von Salzquellen. 1/100.

welche dann meistens noch ein zweites und drittes Mal hinaufgepumpt wird, um diejenige Konzentration zu erreichen, bei welcher es sich als vortheilhaft erweist, die weitere Verdunstung durch direktes Erwärmen zu bewirken. Gewöhnlich lässt man die Verdunstung auf dem Gradirwerk so weit gehen, dass der Salzgehalt der Lösung auf 12—15 pCt. steigt. Natürliche Salzsoolen von genügender Konzentration lässt man ebenso wie die auf den Gradirwerken konzentrirten Lösungen in grossen, flachen Pfannen, aus zusammengenieteten Eisenplatten, eindampfen, welche direkt entweder von unten oder von der Oberfläche aus erwärmt werden. Um das Eindampfen zu beschleunigen und an Brennmaterial zu sparen, wendet man die verschiedensten Mittel an; man stellt künstliche Zugvorrichtungen her, damit die sich bildenden Wasserdämpfe fortgeführt werden, benutzt zum Vorwärmen die entweichenden Wasserdämpfe und den Rauch. Die zuerst auskrystallisirenden Antheile enthalten fast immer Gyps, welcher, wie gesagt, meistens dem Steinsalze beigemengt ist. Die weiteren Antheile bestehen aus reinem Salz, das in dem Maasse, wie es sich ausscheidet, ausgeschöpft und auf geneigte Bretter gebracht wird, von denen die mitgeschöpfte Lösung abfliessen kann. Das Salz wird getrocknet und stellt dann das sogen. Siedsalz dar. Seitdem aber, Dank den neueren Forschungen, die Möglichkeit geboten ist, die Steinsalzlager selbst aufzufinden, ist die früher allgemein verbreitete Gewinnung des Kochsalzes durch Eindampfen von Salzsoolen eingestellt worden und wird nur noch dort ausgeübt, wo ganz billiges Brennmaterial zu haben ist.

Um sich über die Bedeutung der Salzgewinnung eine richtige Vorstellung zu machen, genügt es darauf hinzuweisen, dass auf jeden Einwohner eines Landes im Mittel jährlich etwa 8 Kilo Kochsalz zur Nahrung und zur Erhaltung des Viehs verbraucht werden. In Ländern, wo das Kochsalz ausserdem vielfach Verwendung in der Technik findet, so namentlich in England, wird noch eine fast ebenso grosse Menge Kochsalz zur Darstellung von Chlor und Natrium enthaltenden Substanzen, hauptsächlich von Soda und Chlorverbindungen (Chlorkalk und Salzsäure) verwendet.

Obgleich manche Steinsalzstücke und Siedsalz-Krystalle fast reines Chlornatrium darstellen, enthält das im Handel befindliche Kochsalz gewöhnlich verschiedene Beimengungen, unter denen Magnesiumsalze am häufigsten sind. Ist das Kochsalz rein, so gibt dessen Lösung beim Zusatz von Soda, Na^2CO^3, keinen Niederschlag; wenn aber Magnesiumsalze vorhanden sind, so wird kohlensaures Magnesium $MgCO^3$, das in Wasser unlöslich ist, gefällt. Das Steinsalz, das man zum Gebrauche zerkleinert, enthält ausserdem meistens eine grössere oder geringere Beimengung von Thon und and. unlöslichen Bestandtheilen [8]). Zum gewöhnlichen Gebrauche ist

8) In Steinsalzlagern sieht man gewöhnlich sehr dünne Zwischenschichten, die

der grösste Theil des Steinsalzes ohne weitere Reinigung vollkommen tauglich. Soll dasselbe aber gereinigt werden, so löst man es wieder auf und lässt die abgestandene Lösung krystallisiren, wobei aber die Verdunstung nur so weit gehen darf, dass die Beimengungen in der Mutterlauge bleiben können. Um für chemische Zwecke vollkommen reines Chlornatrium zu erhalten, verfährt man am einfachsten in der Weise, dass man in die gesättigte Lösung des Salzes Chlorwasserstoffgas einleitet, wobei das Salz, infolge seiner Unlöslichkeit in einer konzentrirten Lösung von HCl, gefällt wird, während die Beimengungen in Lösung bleiben. Diese Operation wiederholt man, bringt das Salz zum Schmelzen (wobei alles HCl entweicht) und lässt das reine Chlornatrium durch Eindampfen seiner Lösung noch umkrystallisiren [9]).

Das reine Chlornatrium ist in gut ausgebildeten Krystallen (die man aus einer langsam verdunstenden Lösung erhalten kann) oder in kompakten Massen (wie sie zuweilen im Steinsalz angetroffen werden) eine farblose und durchsichtige Substanz, spröder, jedoch weniger hart, als Glas. [10]) Es krystallisirt in den Formen des tesseralen Systems, meistens in Würfeln, selten in der Kombination von Würfel und Oktaeder. In manchen Steinsalzlagern sind grosse durchsichtige Würfel von Kochsalz aufgefunden worden, deren Kanten eine Länge von 10 Centimetern erreichten. [11]) Bei schnellem Eindampfen von Kochsalz-Lösungen erhält man dasselbe nur in ganz

---

nur durch die verschiedene Strahlenbrechung zu bemerken sind. In den ausgezeichnet angelegten Salzbergwerken von Brjantzewka der Hrn. Letunowsky und Ko. zählte ich, wenn ich mich dessen recht erinnere (1888), im Mittel auf je einen Meter Tiefe gegen 10 solcher Zwischenschichten, zwischen denen das im Allgemeinen sehr reine Salz vollständig durchsichtig war. Da die Mächtigkeit dieses Salzlagers gegen 35 Meter beträgt, so müssen gegen 350 Zwischenschichten darin vorhanden sein. Dieselben entsprechen aller Wahrscheinlichkeit nach den Jahresablagerungen. Ist dieses in der That der Fall, so muss die Ablagerung in ungefähr 350 Jahren vor sich gegangen sein. Dieselbe Erscheinung muss jetzt auch in den Salzseen, in welchen Ausscheidungen von Salz stattgefunden, beobachtet werden können.

9) Auf diese Weise werden, wie ich mich selbst überzeugte, nicht nur die beigemengten schwefelsauren Salze, sondern auch die Kaliumsalze vollständig entfernt.

10) Nach den Bestimmungen von Klodt kann das Steinsalz von Brjantzewka beim Zusammendrücken einen Widerstand von 340 Kilogr. auf einen Quadratcentimeter leisten: Glas hält 1700 Kilogr. aus. In dieser Beziehung gewährt das Steinsalz eine zweimal grössere Sicherheit, als ein Bau aus Ziegeln und man kann daher beim Abbau von Salzlagern, sich auf die Festigkeit des Steinsalzes selbst verlassend, gefahrlos grosse Massen von Salz herausbefördern, ohne Stützen anbringen zu müssen.

11) Um gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, vermischt man eine gesättigte Kochsalzlösung mit $FeCl^3$, bringt einige Kryställchen von NaCl hinein und lässt allmählich (in einem lose bedeckten Gefässe) verdunsten. Beim Zufügen von Borax, Harnstoff u. a. erhält man Kombinationen von Würfeln und Oktaëdern. Schöne Kochsalzkrystalle bilden sich in gallertartiger Kieselerde.

kleinen Krystallen, während bei langsamem Verdunsten sehr grosse Krystalle entstehen können. Geht die Verdunstung in offenen Räumen vor sich, so scheidet sich das Kochsalz auf der Oberfläche [12]) der Lösung in Würfeln aus, die mit einander zu vierseitigen, eine Pyramide bildenden Trichtern verwachsen, wie dieses *Fig. 106* veranschaulicht. Solche Krystallverwachsungen erscheinen zuweilen bei ruhigen Wetter; sie können sich bedeutend vergrössern, und schwimmen so lange, bis das Wasser in die Trichter dringt, welche dann sinken.

Das Kochsalz schmilzt bei 774° (nach Carnelley) zu einer farblosen Flüssigkeit (sp. Gew. 1,602, nach Quincke) und erstarrt, wenn es vollkommen rein ist, zu einer nichtkrystallinischen Masse, während unreines Kochsalz nach dem Schmelzen eine undurchsichtige Masse von rauher Oberfläche bildet. Beim Schmelzen beginnt schon das Chlornatrium sich zu verflüchtigen (sein Gewicht nimmt ab) und bei Weissgluth vedampft es vollständig; bei gewöhnlicher Temperatur ist es, wie die meisten Salze, als eine nicht flüchtige Substanz anzusehen, doch sind bis jetzt keine hierauf bezüglichen genauen Versuche angestellt worden.

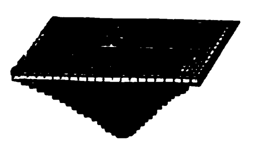


Fig. 106. Krystallverwachsung von Kochsalzwürfeln.

---

12) Wird eine Lösung von NaCl langsam und von oben erwärmt, so muss in der oberen Schicht, wo die Verdampfung stattfindet, die Sättigung früher eintreten, als in den unteren kälteren Schichten,—daher beginnt die Krystallisation auch von der Oberfläche und ein zuerst gebildetes Kryställchen hält sich, indem es in seinem oberen Theilen trocknet, so lange auf der Oberfläche der Lösung bis vollständige Benetzung eintritt. Dann sinkt das Kryställchen, da es schwerer als die Lösung ist, theilweise in dieselbe ein, während die inzwischen wieder an der Oberfläche entstehenden Kryställchen sich an die Kanten der zuerst entstandenen ansetzen. Auf diese Weise bildet sich ein vierseitiger Trichter, der sich (wenn das Wasser nicht bewegt ist) auf dem Wasser schwimmend erhält, indem die sich immer wieder bildenden Kryställchen grösstentheils sich an den oberen Kanten der zuletzt gebildeten ansetzen. Auf diese Weise erklärt sich die auf den ersten Blick so merkwürdige trichterförmige Verwachsung der Kochsalz-Krystalle. Dass aber unter den gegebenen Bedingungen die Krystallisation nicht in den unteren Schichten, sondern von oben aus beginnt, erklärt sich durch das spezifische Gewicht, das für die NaCl Krystalle = 2,16 ist, während eine bei 25° gesättigte Lösung 26,7 pCt NaCl enthält und ein spez. Gew. von 1,2004 bei 25°/4° hat; der Gehalt einer bei 15° gesättigten Lösung beträgt 26,5 pCt und das spez. Gew. 1,203 bei 15°,4°. Es ist folglich eine bei höherer Temperatur gesättigte Lösung, trotz des grösseren Salzgehaltes, dennoch spezifisch leichter. Eine *Krystallisation von der Oberfläche* der Lösung aus kann bei vielen Substanzen darum nicht erfolgen, weil die Löslichkeit derselben mit der Temperatur schneller zunimmt, als das spezifische Gewicht abnimmt. Die gesättigte Lösung bildet dann auch immer die unterste Schicht, von welcher aus die Krystallisation erfolgt. Es kommt noch hinzu, dass beim Erwärmen von Wasser und Lösungen von oben (z. B. durch die Sonnenstrahlen), die wärmeren Schichten, als die leichteren oben bleiben, während beim Erwärmen von unten die wärmeren Schichten aufsteigen. Daher ist das Wasser in der Tiefe immer kälter, was eine längst bekannte Thatsache ist. Hierdurch und durch

Das spezifische Gewicht einer gesättigten Kochsalz-Lösung [13]) (deren Gehalt 26,4 pCt. beträgt) ist bei Zimmertemperatur 1,2, das der Krystalle 2,16. Bei gewöhnlicher und bei höherer Temperatur aus seiner Lösung ausgeschiedenes Kochsalz enthält kein Krystallisationswasser [14]); wenn es aber bei niedriger Temperatur auskrystallisirt, und zwar aus einer bis auf —12° abgekühlten gesättigten Lösung, so erscheinen prismatische Krystalle, die zwei Wassermolekeln enthalten: NaCl $2H^2O$. Bei Zimmertemperatur zerfallen diese Krystalle in NaCl und dessen Lösung. [15]) Beim Abkühlen ungesättigter Kochsalz-Lösungen unter 0° erhält man Eiskrystalle, [16]) wenn

die Beobachtungen von Soret (Kap. 1. Anm. 19) erklären sich die Unterschiede in der Dichte, der Temperatur und dem Salzgehalte der Ozeane unter verschiedenen Breitengraden (in polaren und tropischen Gegenden) und in verschiedenen Tiefen.

13) Durch Zusammenfassen der von Poggiale, Möller und Karsten erhaltenen Daten (die augenscheinlich genauer sind, als die von Gay-Lussac und anderen) fand ch, dass in einer gesättigten Lösung bei Temperaturen (t) von 0° bis 108° auf 100 g Wasser $35{,}7 + 0{,}024\, t + 0{,}0002\, t^2$ g Salz enthalten sind. Nach dieser Formel ist die Löslichkeit bei 0° = 35,7 g (= 26,3 pCt): dieselbe beträgt nach Karsten 36,09, nach Poggiale = 35,5 und nach Möller 35,6 g. Diese ziemlich bedeutenden Unterschiede, die man in den Angaben über eine so gewöhnliche Substanz wie das NaCl antrifft, weisen auf die Nothwendigkeit neuer genauerer Bestimmungen hin.

14) Vollkommen reines *geschmolzenes* Kochsalz ist, nach Karsten, nicht hygroskopisch, während das krystallisirte Salz, selbst wenn es vollständig rein ist, nach Stas, aus feuchter Luft bis zu 0,6 pCt Wasser anzieht. In den Bergwerken von Brjantzewka (Anm. 8), in denen die Temperatur das ganze Jahr hindurch + 10° ist, lässt sich beobachten, wie mir Hr. Klodt mittheilte, dass während des Sommers und bei feuchter Witterung auch die Wände feucht, im Winter dagegen trocken werden. Es stimmt dies damit überein, dass die Dampfspannung der Lösungen einer bestimmten Grösse entspricht, die kleiner, als die für Wasser ist (pag. 103).

Hygroskopischer wird das Kochsalz, wenn es solche Beimengungen wie $MgSO^4$ u. a. enthält. Bei einem Gehalt an $MgCl^2$ beginnt es in feuchter Luft zu zerfliessen. Krystallisirtes, nicht vollkommen reines Kochsalz zerknistert beim Erwärmen infolge von eingeschlossenem Wasser. Reines Kochsalz, ebenso wie durchsichtiges Steinsalz und einmal geschmolzenes Salz zerknistert nicht. Geschmolzenes NaCl wirkt au Lakmus schwach alkalisch, was durch einen Gehalt an Natriumoxyd bedingt ist (das sich wol durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft während des Schmelzens bildet); diese Thatsache ist durch viele Beobachtungen festgestellt worden. Auf sehr empfindliches Lakmus (das mit Alkohol ausgewaschen und mit Oxalsäure neutralisirt worden war) zeigt, nach einer Angabe von A. Stscherbakow, selbst krystallisirtes Kochsalz eine schwach alkalische Reaktion.

Im Steinsalz trifft man zuweilen in kleinen Höhlungen eine farblose Flüssigkeit; einige Steinsalzarten besitzen einen Kohlenwasserstoff-Geruch. Bis jetzt ist diese Erscheinung noch wenig erforscht.

15) Indem ich eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Kochsalzlösung auf — 15° abkühlte, erhielt ich zuerst gut ausgebildete tafelförmige (sechsseitige) Krystalle, welche bei Zimmertemperatur zerfielen (unter Ausscheidung von wasserfreiem NaCl); darauf bildeten sich aus derselben Lösung prismatische bis zu 20 mm. lange Nadeln. Was hier die Ursache der verschiedenen Krystallisation ist, habe ich bis jetzt nicht untersuchen können. Auch das Salz NaJ $2H^2O$ krystallisirt bekanntlich in Tafeln und Prismen. Das Bromnatrium krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur gleichfalls mit einem Gehalt an $2H^2O$.

16) Wie einfach auch die Beobachtungen über die Eisbildung in Salzlösungen

aber die Zusammensetzung der Lösung der Formel $NaCl\ 10H^2O$ entspricht, so erstarrt dieselbe bei einer Temperatur von — 23° vollständig. Eine kochend gesättigte Kochsalzlösung siedet bei 109° und enthält auf 100 Thl. Wasser ungefähr 42 Thl. Salz.

Von den physikalischen Eigenschaften der Chlornatrium-Lösungen ist am vollständigsten das spezifische Gewicht erforscht. Aus der Zusammenstellung der Daten von Kremers, Gerlach, Schmidt, Marignac, Thomsen, Nichol und Bender ergibt sich [17]), dass das spezifische Gewicht einer Chlornatriumlösung (im luftleeren Raume und

---

erscheinen, so sind die bis jetzt vorhandenen Angaben, selbst über das NaCl, noch immer nicht genügend vollständig und übereinstimmend. Nach Blagden und Raoult ist die Temperatur der Eisbildung aus einer Lösung, die auf 100 g Wasser c Gramm Salz enthält $= -0,6\ c$, bis zu $c = 10$, nach Rosetti $= -0,649\ c$ bis zu $c = 8,7$, nach Coppet (bis zu $c = 10$) $= -0,55c - 0,006c^2$, nach Karsten (bis zu $c = 10$) $= -0,762c + 0,0084c^2$, Guthrie endlich erhielt viel niedrigere Zahlen. Nimmt man die Zahlen von Rosetti an und wendet die in der Anm. 49, S. 105 gegebene Regel an, so erhält man $i = 0,649 \cdot 58,5/18,5 = 205$.

Nicht weniger auseinander gehend sind die Angaben für konzentrirte Lösungen. So z. B. bildet sich Eis in einer Lösung, die 20 pCt. NaCl enthält, nach Karsten bei — 14,4°, nach Guthrie bei — 17,0° und nach Coppet bei — 17,6°. Rüdorff nimmt an, dass bei starken Lösungen die Temperatur der Eisbildung proportional dem Gehalt an $NaCl\ 2H^2O$ (auf 100 g Wasser) um 0,342° für 1 g Salz abnimmt, während nach Coppet eine Proportionalität streng genommen weder für einen Gehalt an NaCl, noch an $NaCl\ 2H^2O$ angenommen werden kann. Ebenso unsicher sind die Angaben über die Dampfspannung und Siedetemperatur der Lösungen des NaCl.

17) Eine Zusammenfassung der Angaben über das spezifische Gewicht der Lösungen von NaCl und anderer, bis jetzt mehr oder weniger genau untersuchter wässriger Lösungen habe ich in meinem im 1-ten Kap. Anm 19 zitirten Werke gegeben.

Auch die Diffusion der Kochsalzlösungen ist öfters der Untersuchung unterzogen worden, doch sind bis jetzt hierüber keine vollständigen Angaben vorhanden. Nach Graham und de Vries geht in gallertartigen Massen (z. B. in erstarrter Gelatine oder in gallertartiger Kieselerde) die Diffusion ebenso vor sich, wie in Wasser, was aller Wahrscheinlichkeit nach als eine sehr bequeme und genaue Methode zur Erforschung der Diffusions-Erscheinungen benutzt werden kann. N. Umow untersuchte (1888 in Odessa) die Diffusion des Kochsalzes, indem er in Cylinder, in welche er über eine Schicht von Kochsalzlösung Wasser gegossen hatte, Glaskugeln von bestimmter Dichte brachte und dann im Laufe von Monaten die Lage (Höhe) dieser Kugeln beobachtete, welche in dem Maasse, wie das Salz in die oberen Schichten drang, allmählich aufschwammen. Auf diese Weise fand er, dass bei konstanter Temperatur die Entfernung zwischen den einzelnen Kugeln (d. h. die Länge der sich zwischen zwei Schichten von bestimmter Konzentration befindenden Wassersäule) konstant blieb, dass in einem gegebenen Zeitmomente die Konzentration g der verschiedenen sich in einer Tiefe von z befindlichen Schichten durch die Gleichung: $B - kz = \log(A - q)$ ausgedrückt werden kann, in der A, B und K Konstanten sind, dass die Diffusions-Geschwindigkeit der verschiedenen Schichten sich proportional den entsprechenden Tiefen verhalten u. s. w. Durch diese Untersuchung von Umow hat unsere Kenntniss der Diffusion eine bedeutende Erweiterung erhalten, aber dennoch muss disser Gegenstand, wegen seiner Wichtigkeit für die Theorie der Lösungen und im Allgemeinen der Flüssigkeiten, noch einer ausführlichen Untersuchung unterworfen werden.

Wasser von 4° gleich 1000 gesetzt) bis 15° in Abhängigkeit von p oder dem Procentgehalte des Salzes in der Lösung durch die folgende Parabelgleichung ausgedrückt werden kann: $S_{15} = 9991,6 + 71,17p + 0,2140p^2$. Bei einer Lösung von der Zusammensetzung $200H^2O + NaCl$. z. B, wo $p = 1,60$, ist $S_{15} = 1,0106$. Die Parabel zeigt, dass beim Vermischen einer Kochsalzlösung mit Wasser Kontraktion stattfindet [18]) und dass die Zunahme des Salzgehalts (oder

---

18) Bezeichnet man mit S_0 das spezifische Gewicht des Wassers und mit S das einer Lösung, die p Procente Salz enthält, so erhält man z. B. beim Vermischen von gleichen Gewichtstheilen Wasser und dieser Lösung eine Lösung, die $^1/_2$ p Salz enthält, deren spezifisches Gewicht x, wenn keine Kontraktion stattgefunden, sich aus der Gleichung: $\frac{2}{x} = \frac{1}{S_0} + \frac{1}{S}$ ergibt, da das Volum gleich dem durch die Dichte dividirten Gewichte ist. In Wirklichkeit erweist sich das spezifische Gewicht immer grösser, als das unter der Voraussetzung, dass keine Kontraktion eintritt, berechnete, wie man sich algebraisch überzeugen kann, wenn man an Stelle von S den parabolichen Ausdruck $S = S_0 + Ap + Bp^2$ setzt, während an Stelle von $x = S_0 + A\,{}^1/_2p + B{}^1/_4p^2$, gesetzt wird. Auf diese Weise kann man sich auch überzeugen, dass die Kontraktion c bei der Bildung von 100 g Lösung sich zur Zusammensetzung der letzteren nicht in einem so einfachen Verhältnisse befindet, wie Geritsch (1888) annimmt, welcher $c = Ap\,(100 - p)$ setzt, wobei A eine für alle Lösungen einer gegebenen Substanz konstante Grösse ist. Der Werth von c ergibt sich augenscheinlich aus der Gleichung: $p/B + (100 - p)/S_0 = 100/S + c$, in welcher B das spezifische Gewicht der gelösten Substanz ist, die als flüssig angenommen wird Nimmt man für die mittleren beobachteten spezifischen Gewichte von NaCl bei 15°, wenn $p = 10$ und $p = 20$ die Werthe 10726 und 11501 an, so erhält man (da $S_0 = 9991,6$) für $A = 285 \cdot 10^{-10}$ und für $B = 17476$, wenn also $p = 5$ ist, so berechnet sich das spezifische Gewicht auf 10377, während der gefundene Werth = 10353 ist, mit einem wahrscheinlichen Fehler von nicht mehr, als ± 2; der Unterschied übersteigt folglich um vieles die möglichen Fehler. Dass die Annahme von Geritsch nicht zulässig ist, ergibt sich auch aus der Untersuchung aller anderen Lösungen. Aehnlich verhält es sich in dieser Beziehung mit den Hypothesen von Michel und Crafts oder Groshans, welche ich in meinem bereits zitirten Werke der Betrachtung unterzogen habe. Zunächst, sofern es sich um Auffindung eines die Bildung der Lösungen nur annähernd und in allgemeinen Umrissen ausdrückenden Gesetzes handelt, kann man die Lösungen als mechanische Aggregate betrachten, aber bei genauerer Erforschung muss man auch noch die in denselben stattfindenden chemischen Wechselwirkungen in Betracht ziehen; eine solche Erforschung führt nun zu der Vorstellung über die Natur der Lösungen und zu den Schlussfolgerungen, welche im 1-ten Kap. auseinandergesetzt und in meinen Buche über die Lösungen ausführlicher entwickelt sind. Hierdurch soll selbstverständlich dem Streben, bei den Lösungen nach Regelmässigkeiten zu suchen, nicht entgegengetreten werden, sondern es wird nur als unerlässliche Bedingung die Forderung gestellt, dass die chemische Zusammensetzung der Lösungen berücksichtigt werde. Solcher Art sind z. B. die von van't Hoff gezogenen Schlüsse, jedoch ohne Rücksicht auf die spezifischen Gewichte der Lösungen. In Bezug auf die spezifischen Gewichte schwacher Lösungen von Chlormetallen lässt sich z. B. annehmen, dass dieselben bei der Zusammensetzung $RCl^n + 200\ H^2O$ alle ein dem Werthe $9951 + 2,595$ M nahes spezifisches Gewicht bei 15°/4° besitzen, wobei M das Molekulargewicht des gelösten Chlormetalles ist. Für $SrCl^2$ z. B. ist $M = 158$ und die Formel ergibt für $S = 10361$, während durch den Versuch 10364 gefunden wurde; für LiCl ist $M = 42,5$ und $S = 10061$, der Versuch ergibt 10060. So lange aber noch keine vollständige Theorie der Lösungen ausgearbeitet ist, können solche Re-

des Differentialquotienten ds/dp) bei 15° eine solche Veränderung im spezifischen Gewicht bedingt, welche durch die Gleichung einer Geraden ausgedrückt werden kann: 71,17+0,428 p. Bei 0° und 100° (wenn das spezif. Gewicht des Wassers 9998,7 und 9585 ist) müssen zum Ausdrucke dieser Zunahme in die Gleichung an Stelle von 71,17 die Werthe 75,4 resp. 65,7 und an Stelle von 0,428 die Werthe 0,31 resp. 0,72 gesetzt werden. Man erhält auf diese Weise für das spezifische Gewicht der Kochsalzlösungen die folgenden Zahlen:

bei	0°	15°	30°	100°
p = 5	10372	10353	10307	9922
» 10	10768	10728	10669	10278
» 15	11164	11107	11043	10652
» 20	11568	11501	11429	11043

wobei das Gewicht auf den leeren Raum [19]) reduzirt und Wasser bei 4° gleich 1000 gesetzt ist. [20])

Da das Aräometer von Baumé in der Weise konstruirt ist; dass es in einer 10 procentigen Chlornatriumlösung bis zu dem mit 10° bezeichneten Theilstrich der Skala einsinkt, so entsprechen die Baumé'schen Grade ziemlich genau dem in Procenten ausgedrückten Salzgehalte der Lösung. In Weingeist ist das Kochsalz etwas löslich [21]), unlöslich dagegen in Aether und in öligen Flüssigkeiten.

---

gelmässigkeiten nur als Material zur Ausarbeitung einer Theorie dienen; eine besondere Bedeutung darf man denselben nicht beimessen.

19) Das spezifische Gewicht bestimmt man gewöhnlich durch Wägen in der Luft, indem man das gefundene Gewicht in Grammen durch das in Kubikcentimetern ausgedrückte Volum dividirt, letzterers ergibt sich aus dem Gewicht des dasselbe einnehmenden Wassers, dividirt durch dessen Dichte bei der Versuchs-Temperatur. Bezeichnet man das so gefundene spezifische Gewicht mit S, so wird dasselbe in der Leere, da ein Kubikcentimeter Luft unter den gewöhnlichen Bedingungen 0,0012 g wiegt, folgendes sein: $S = S_1 - 0{,}0012\,(S_1 - 1)$, wenn die Dichte des Wassers=1 ist.

20) Ist das spezifische Gewicht S_2 direkt durch Division des Gewichtes der Lösung durch das des Wassers bei derselben Temperatur und demselben Volume gefunden worden, so ergibt sich das wahre spezifische Gewicht S_1 bezogen auf Wasser bei 4°, durch Multiplikation von S_2 mit dem spez. Gewichte des Wassers bei der Beobachtungstemperatur. Alle erforderlichen Korrekturen des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten finden sich in meinen beiden Werken: «Ueber die Verbindungen von Alkohol mit Wasser» (1865) und «Untersuchung der wässrigen Lösungen nach ihrem spezifischen Gewichte» 1887.

Es muss darauf hingewiesen werden, dass die Angaben über das spezifische Gewicht von NaCl Lösungen in der Nähe der Sättigungsgrenze nicht genügend unter einander übereinstimmen und es ist Grund zu der Annahme vorhanden, dass für starke Lösungen, welche mehr NaCl als $NaCl\,10H^2O$ ($p = 24{,}53$) enthalten, noch eine andere Parabelgleichung anzuwenden sei.

21) Nach Schiff lösen bei 15° 100 g Alkohol, die p Gewichtsprocente C^2H^6O enthalten:

p =	10	20	40	60	80
	28,5	22,6	13,2	5,9	1,2 g NaCl.

Das Kochsalz bildet nur sehr wenige [22]) und dabei wenig beständige Verbindungen (Doppelsalze); zersetzen lässt es sich auf chemischem Wege nur schwierig; eine Dissoziation desselben ist nicht beobachtet worden [23]). Leicht zersetzt wird es aber durch den galvanischen Strom, und zwar sowol im geschmolzenen Zustande, als auch in Lösung. Schmilzt man in einem Tiegel trocknes Chlornatrium und leitet dann einen galvanischen Strom hindurch, indem man als positive Elektrode Kohle und als negative Platin oder Quecksilber anwendet, so *zersetzt es sich in zwei Stoffe*: an der positiven Elektrode erscheint das gasförmige, stark riechende Chlor und an der negativen das metallische Natrium; folglich ist das Kochsalz aus diesen beiden einfachen Körpern zusammengesetzt. Beide Körper wirken im Entstehungszustande auf Wasser ein: das Natrium scheidet bekanntlich Wasserstoff aus und bildet Aetznatron, während das Chlor aus dem Wasser Sauerstoff ausscheidet und Chlorwasserstoff bildet. Beim Durchleiten des galvanischen Stromes durch eine Kochsalzlösung erhält man daher kein Natrium, sondern es erscheinen am positiven Pole Sauerstoff, Chlor und Chlorwasserstoff und am negativen — Wasserstoff und Aetznatron. Der Chlorwasserstoff lässt sich leicht an seinen sauren Eigenschaften und das Aetznatron an seiner alkalischen Reaktion erkennen. Das Kochsalz wird folglich beim Einwirken des Stromes, ebenso wie auch andere Salze, in Metall und Halogen zersetzt, zeichnet sich aber von den sauerstoffhaltigen Salzen durch seine einfache Zusammensetzung aus und bestätigt hierdurch die im 3-ten Kapitel entwickelte Wasserstoffsäuren-Theorie. Natürlich kann sich das Kochsalz, wie jedes andere Salz, aus dem entsprechenden Alkali und der Säure unter Ausscheidung von Wasser bilden. Es entsteht daher beim Vermischen von Natronlauge (dem Alkali) und Chlorwasserstoff (der Säure): $NaHO + HCl = NaCl + H^2O$.

Durch die überaus verschiedenartigen doppelten Umsetzungen des Chlornatriums können fast alle anderen Verbindungen des Chlors und des Natriums dargestellt werden. Die als Beispiele doppelter Umsetzungen von Salzen dienenden *doppelten Umsetzungen des Kochsalzes* beruhen fast ausschliesslich auf der Ersetzbarkeit des

---

22) Unter den vom NaCl gebildeten Doppelsalzen ist das von Ditte (1870) durch Eindampfen der Lösung, die nach dem Erwärmen von jodsaurem Natrium mit Salzsäure bis zum Aufhören der Chlorentwickelung zurückbleibt, erhaltene Salz von der Zusammensetzung $NaJO^3\ NaCl\ 14H^2O$ bemerkenswerth. Ein ähnliches (vielleicht auch dasselbe) Doppelsalz erhielt Rammelsberg in ausgezeichnet ausgebildeten Krystallen durch direkte Wechselwirkung der beiden Salze.

23) Aber schon in der Flamme eines Brenners tritt das Natrium im freien Zustande auf (vgl. die spektroskopischen Untersuchungen), wobei zweifelsohne die in der Flamme enthaltenen reduzirenden Elemente C und H in Wirkung treten. Bei einem Ueberschuss von HCl, das mit dem Natrium wieder NaCl bildet, erscheint in der Flamme kein Natrium und das Salz bewirkt keine Flammenfärbung.



Natriums durch Wasserstoff und andere Metalle. Direkt kann jedoch das Natrium des Kochsalzes weder durch Wasserstoff, noch durch irgend ein anderes Metall ersetzt werden, denn hierbei müsste sich metallisches Natrium ausscheiden, welches sowol den Wasserstoff, als auch die meisten anderen Metalle aus ihren Verbindungen verdrängt, selbst aber, so weit bekannt, von keinem Metalle verdrängt wird. Die Ersetzung des Natriums im Kochsalz durch Wasserstoff und verschiedene andere Metalle erfolgt nur dann, wenn das Natrium in irgend eine andere Natriumverbindung übergehen kann. War der Wasserstoff oder das andere Metall M in Verbindung mit dem Elemente X, so geht die folgende doppelte Umsetzung vor sich: $NaCl + MX = NaX + MCl$. Unter besonderen Bedingungen können solche doppelte Umsetzungen bis zu Ende gehen, sonst aber verlaufen sie nur theilweise. Am besten lassen sich diese Bedingungen auseinandersetzen, wenn man den Prozess betrachtet der in der Praxis bei der Verarbeitung des Kochsalzes zu den verschiedenen Verbindungen des Chlors und Natriums eingeschlagen wird. Wir beginnen daher mit der Beschreibung der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Kochsalz, wobei Chlorwasserstoff und schwefelsaures Natrium entstehen, und gehen dann zu den Verbindungen über, die aus den beiden zuletzt genannten Substanzen gewonnen werden. Aus dem Chlorwasserstoff gewinnt man das Chlor selbst und fast alle anderen Verbindungen dieses Elementes und aus dem schwefelsaurem Natrium die Soda, d. h. das kohlensaure Salz, das Aetznatron, das Metall Natrium selbst und alle seine Verbindungen.

Sogar im Organismus der Thiere unterliegt das Kochsalz ähnlichen Veränderungen, indem es das Natron und die Chlorwasserstoffsäure liefert, welche an den Lebensprozessen des thierischen Organismus theilnehmen. Dass das Kochsalz zur Nahrung sowol der Menschen, als auch der Thiere unumgänglich ist, ersieht man daraus, dass alle Stoffe, welche aus dem Blute in den Magen und Darmkanal ausgeschieden werden, Chlorwasserstoff und Natriumsalze enthalten. Das Blut und die Galle z. B., welch letztere von der Leber ausgeschieden wird und im Darmkanal sich mit den Speisen vermengt, enthalten Natriumsalze, der saure Magensaft dagegen Chlorwasserstoffsäure. In bedeutender Menge finden sich Natriumsalze beständig im Harne vor und müssen, wenn sie ausgeschieden werden, im Organismus auch wieder ersetzt werden; es müssen daher mit der Nahrung solche Substanzen aufgenommen werden, die Verbindungen des Natriums und Chlors enthalten. Die in Freiheit lebenden Thiere begnügen sich meist mit den Chlornatriummengen, die im Wasser oder in Pflanzen und in anderen Thieren enthalten sind, suchen aber auch öfters Salzquellen auf; auch Hausthiere nehmen gern Kochsalz zu sich, wobei man beobachten kann, dass ihre Lebensverrichtungen darnach regelmässiger vor sich gehen.

Einwirken von Schwefelsäure auf Kochsalz. Uebergiesst man Kochsalz mit Schwefelsäure, so bemerkt man, wie bereits Glauber zeigte, dass selbst bei Zimmertemperatur sich ein Gas von stechendem Geruch ausscheidet. Die Wechselwirkung, die hier eintritt, besteht in der gegenseitigen Ersetzung des Natriums des Kochsalzes und des Wasserstoffes der Schwefelsäure:

$$\underset{\text{Natriumchlorid}}{NaCl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{HCl} + \underset{\text{Saures schwefelsaures Natrium.}}{NaHSO^4} \quad (I)$$

Bei Zimmertemperatur geht diese Wechselwirkung nicht bis zu Ende, sondern hört bald auf. Erwärmt man aber das Gemisch, so geht die Zersetzung so weit, dass, wenn genug Kochsalz vorhanden ist, alle Schwefelsäure in saures schwefelsaures Natrium übergeht. Ein Ueberschuss der Säure bleibt unverändert. Wenn auf eine Molekel H^2SO^4 (98 Theile) 2 Molekeln NaCl (117 Th.) genommen werden, so erleidet bei schwachem Erwärmen nur die Hälfte des Kochsalzes (58,5 Th.) die Umwandlung. Die vollständige Zersetzung, bei der kein Wasserstoff in der Schwefelsäure und kein Chlor im Kochsalz zurückbleiben, geht nur *beim Glühen* vor sich (wenn auf 98 Thl. Schwefelsäure 117 Thl. Kochsalz genommen werden):

$$\underset{\text{Kochsalz}}{2NaCl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl} + \underset{\text{Schwefelsaures Natrium.}}{Na^2SO^4} \quad (II)$$

Diese doppelte Umsetzung ist das Resultat der Einwirkung des zuerst entstandenen sauren Salzes $NaHSO^4$ auf NaCl, denn das saure Salz wirkt, da es Wasserstoff enthält, selbst wie eine Säure:

$$NaCl + NaHSO^4 = HCl + Na^2SO^4.$$

Die Addition dieser Gleichung mit der ersten (I) ergibt die Gleichung (II), welche die Gesammtreaktion ausdrückt. Aller Wasserstoff der Schwefelsäure und das Chlor des Salzes scheiden sich in Form des gasförmigen Chlorwasserstoffs vollständig aus. Man nimmt also zu dieser Reaktion das nicht oder nur schwer flüchtige Kochsalz und die wenig flüchtige Schwefelsäure und erhält als Resultat der gegenseitigen Einwirkung, nachdem sich der Wasserstoff und das Natrium gegenseitig ersetzt haben, das nicht flüchtige schwefelsaure Natrium und den gasförmigen Chlorwasserstoff. Die Flüchtigkeit dieses letzteren bedingt es, dass die Reaktion zu Ende geht. Der Mechanismus einer solchen doppelten Umsetzung und die Ursache des Reaktionsverlaufes sind genau dieselben, die wir bei der Zersetzung des Salpeters durch die Schwefelsäure kennen gelernt haben (Kap. 6). In beiden Fällen verdrängt die Schwefelsäure die andere, flüchtige Säure.

Die flüchtige Säure entsteht aber nicht nur in diesen beiden, sondern auch in allen den Fällen, in welchen sie durch den Austausch eines Metalles gegen den Wasserstoff der Schwefelsäure ent-

stehen kann. Hieraus muss man schliessen, dass als Ursache des Reaktionsverlaufs die Flüchtigkeit der Säure anzusehen ist. Wenn die Säure löslich, aber nicht flüchtig ist, oder wenn die Reaktion in einem abgeschlossenen Raume, aus dem die entstehende Säure nicht entweichen kann, stattfindet, oder wenn die Temperatur nicht hoch genug ist, um die Säure in den elastischen, gasförmigen Zustand überzuführen, so geht die Reaktion in der That nicht zu Ende, sondern erreicht nur eine bestimmte Grenze. Im höchsten Grade wichtig sind die hierauf bezüglichen Erklärungen, die zu Beginn dieses Jahrhunderts von dem französischen Chemiker Berthollet in seinem Werke «Essai de Statique chimique» gegeben worden sind. Die *Lehre Berthollet's* geht von der Annahme aus, dass eine chemische Wechselwirkung zwischen Stoffen nicht nur infolge des verschiedenen Verwandtschaftsgrades zwischen ihren ungleichartigen Bestandtheilen, sondern auch unter dem Einfluss der relativen Masse der auf einander einwirkenden Stoffe und der physikalischen Bedingungen der Reaktion vor sich geht. Kommen zwei Körper, welche die Elemente MX und NY enthalten, mit einander in Berührung, so entstehen durch doppelte Umsetzung die neuen Köper MY und NX; doch bleibt die Reaktion unvollendet, wenn nicht einer der entstehenden Körper aus der gegenseitigen Wirkungssphäre entfernt wird. Dieses kann aber nur in dem Falle geschehen, wenn einer der neuen Körper solche physikalische Eigenschaften besitzt, welche ihn von den anderen, zugleich vorhandenen Körpern unterscheiden. Der Körper muss also ein Gas sein, wenn die anderen flüssig oder fest sind, oder er muss fest und unlöslich sein, wenn die anderen flüssig und löslich sind. Scheidet sich aber aus der Wirkungssphäre keiner der reagirenden und entstehenden Körper aus, so hängt die Menge der neu entstehenden nur von der relativen Masse der Körper MX und NY und von der zwischen den Elementen M, N, X und Y bestehenden Stärke der Anziehung ab; aber wie gross die Masse und wie bedeutend die Anziehung auch sein mögen, die Zersetzung wird, wenn sich nichts ausscheidet, immer unvollendet bleiben und es wird ein Gleichgewichtszustand eintreten, bei welchem an Stelle der zwei zur Reaktion genommenen Körper, vier Körper vorhanden sein werden: ein Theil der beiden ursprünglichen Körper MX und NY und eine bestimmte Menge der neu entstandenen Körper MY und NX, vorausgesetzt, dass weder ein Körper MN oder XY, noch irgend welche andere entstehen, was zunächst [24]) bei

24) Wenn man sich unter MX und NY Salzmolekeln vorstellt *und kein anderer dritter Körper* zugegen ist (wie z. B. Wasser bei Lösungen), so wäre auch in einem solchen Falle die Bildung von XY möglich; so z. B. können Cyan, Jod u. a. mit den Halogenen selbst und mit zusammengesetzten Gruppen, welche die Rolle der Halogene in den Salzen spielen, in Verbindung treten. Ausserdem können die Salze MX und NY oder MY und NY mit einander Doppelsalze bilden.

einer doppelten Umsetzung von Salzen, in welchen M und N Metalle und X und Y Halogene sind, auch angenommen werden kann. Diese Vereinfachung ist hier zulässig, weil die gewöhnlichen doppelten Umsetzungen ausschliesslich in einem Austausch von Metallen bestehen. Die Gesammtheit unserer Kentnisse von den doppelten Umsetzungen der Salze führt eben zu dem Schlusse, dass aus den Salzen MX und NY immer, wenn auch in geringer Menge, die Salze NX und MY entstehen, wie dieses die Berthollet'sche Lehre erfordert. Hierauf bezügliche historische Daten folgen weiter unten, zunächst sollen aber einige Beobachtungen von Spring (1888) erwähnt werden, aus denen hervorgeht, dass dem Austausch ihrer Metalle die Salze selbst im **festen Zustande** unterliegen, wenn sie nur genügend mit einander in Berührung kommen (wozu Zeit, feine Zertheilung und vollständige Vermischung erforderlich sind). Spring beobachtete diesen Austausch in einem innigen Gemisch von zwei nicht hygroskopischen, fein zerpulverten Salzen: Kaliumsalpeter KNO^3 und vollkommen trocknem essigsaurem Natrium $C^2H^3NaO^2$, das er mehrere Monate lang in einem Exsikkator liegen lies. Nach Ablauf dieser Zeit erwies sich, dass das Gemisch an der Luft energisch Feuchtigkeit anzog; es mussten also salpetersaures Natrium $NaNO^3$ und essigsaures Kalium $C^2H^3KO^2$ entstanden sein—Salze, die sich von den beiden mit einander vermischten Salzen durch ihre grosse Hygroskopizität auszeichnen [24 bis]).

Wenn heute die Berthollet'sche Lehre der Betrachtung unterzogen wird, so muss dieses unter Zugrundelegung unserer jetzigen Vorstellungen von den Atomen und Molekeln geschehen, Vorstellungen, welche zur Zeit, als Berthollet seine Lehre aufstellte, noch gar nicht vorhanden waren. Wir wollen daher die Wechselwirkung zweier Salze unter der Voraussetzung betrachten, dass M und N einerseits und X und Y andererseits äquivalent sind, d. h. einander so vollkommen ersetzen können, wie Na und K oder wie $^1/_2$Ca und $^1/_2$Mg (zweiwerthige Metalle) Wasserstoff ersetzen.

Wenn aber eine ungleiche Anzahl von Molekeln vorhanden oder die Werthigkeit der dieselben bildenden Elemente verschieden ist, z. B. bei $NaCl + H^2SO^4$, wo Cl ein einwerthiges Halogen ist, SO^4 aber ein zweiwerthiges, so kann die Erscheinung infolge der Entstehung anderer Körper, ausser MY und NY, verwickelter werden; noch verwickelter muss aber augenscheinlich die Erscheinung dann werden, wenn ein Lösungsmittel, besonders in grosser Masse, an dem Vorgange theil nimmt, wie dieses in Wirklichkeit meist der Fall ist. Ich kann daher, wenn ich auch einen Theil des über die Erscheinungen der doppelten Umsetzungen von Salzen vorhandenen Materials darlegte, die Theorie dieses Gegenstandes nicht als vollständig betrachten und beschränke mich daher auf das Wenige, was ich mitgetheilt. Eine vollständige Zusammenstellung aller hierauf bezüglichen Daten findet man in den ausführlicheren Werken über theoretische Chemie.

24 bis) Als Spring ein Gemisch von $KNO^3 + C^2H^3NaO^2$ bis auf 100° erwärmte, erwies sich dasselbe nach 3 Stunden als zu einer Masse zusammengeschmolzen, obgleich der Schmelzpunkt von KNO^3 bei 340° und von $NaNO^3$ bei 320° liegt.

Wenn aber, nach der Lehre von Berthollet, mMX eines Salzes mit nNY eines anderen Salzes in Berührung kommen, so entsteht eine Menge x von MY und von NX und es bleiben folglich m—x vom Salze MX und n—x vom Salze NY unzersetzt. Ist m grösser, als n und sind die Massen sowol von M und N, als auch von X und Y äquivalent, so müsste beim grösstmöglichen Austauch $x = n$ sein, wobei aus den angewandten Salzen: $nMY + nNX + (m - n)MX$ entstehen würden, d. h. eines der beiden ursprünglichen Salze würde unverändert bleiben, weil die Reaktion nur zwischen nMX und nNY von sich gehen könnte. Wäre x in Wirklichkeit $= n$ oder $= o$, so würde die Masse des Salzes MX gar keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf ausüben, wie dieses Bergmann lehrte, indem er annahm, dass eine doppelte Umsetzung nicht von der Masse der reagirenden Körper abhänge, sondern durch die Verwandtschaft allein bestimmt werde. Ist die Verwandtschaft von M zu X und von N zu Y grösser, als die von M zu Y und von N zu X, so tritt nach der Lehre von Bergmann keine Zersetzung ein, x ist folglich $= o$. Dagegen findet, dieser Lehre gemäss, ein vollständiger Austauch dann statt, wenn die Verwandtschaft von M zu Y und N zu X grösser ist, als zwischen den ursprünglich verbundenen Elementen der Salze MX und NY; wobei $x = n$ sein muss. Nach der Lehre von Berthollet dagegen findet immer eine Vertheilung von M und N zwischen X und Y statt, und zwar nicht nur proportional dem Verwandtschaftsgrade, sondern auch proportional der Masse, so dass bei geringem Verwandtschaftsgrade, aber grosser Masse, eine ebensolche Einwirkung erfolgen kann, wie bei starkem Verwandtschaftsgrade und geringer Masse. Daher wird, erstens, x stets kleiner, als n und das Verhältniss x/n kleiner, als eins sein, also die Zersetzung sich durch die folgende Gleichung ausdrücken lassen: $mMX + nNY = (m - x)MX + (n - x)NY + xMY + xNX$; zweitens wird die Zersetzung um so weiter gehen, je grösser die Masse m ist, d. h. x und das Verhältniss $x/(n - x)$ werden so weit zunehmen, dass wenn m unendlich groß ist, der Bruch $x/n = 1$, der Bruch $x/(n - x)$ aber unendlich gross und die Zersetzung vollständig sein wird, wie gering dabei auch die Verwantdschaft zwichen den Elementen in den Salzen MY und NX sein möge; und drittens wird man (wenn $m = n$) in beiden Fällen, einerlei, ob man von $MX + NY$ oder $MY + NX$ ausgeht, zu ein und demselben Systeme: $(n - x) MX + (n - x)NY + xMY + xNX$ gelangen. Diese unmittelbaren Folgerungen aus der Berthollet'schen Lehre bestätigen sich in Wirklichkeit. So z. B. besitzt ein Gemisch der Lösungen von KCl und $NaNO^3$ in allen Fällen dieselbe Summe von Eigenschaften, wie auch ein Gemisch der Lösungen von NaCl und KNO^3, unter der Voraussetzung natürlich, dass die Zusammensetzung der Gemische dieselbe sei. Diese Gleichartigkeit in den Eigenschaften beider Gemische

lässt sich nun entweder durch die Annahme erklären, dass das eine System der Salze in das andere übergeht, entsprechend dem stärkeren Verwandtschaftsgrade, wie Bergmann lehrte (indem z. B. aus $KCl + NaNO^3$ das System $KNO^3 + NaCl$ entsteht, unter der Voraussetzung, dass die Verwandtschaft zwischen den Elementen des letztern Systems stärker ist, als zwischen denen des ersteren) oder durch die andere Annahme, nach welcher beide Systeme infolge eines theilweisen Austausches ihrer Elemente in ein und denselben Gleichgewichtszustand übergehen, wie dieses aus der Lehre von Berthollet folgt. Experimentell bestätigt sich die letztere Annahme. Bevor wir aber zu den historisch wichtigsten Versuchen übergehen, welche die Berthollet'sche Lehre bestätigen, müssen wir zuerst den Begriff der *Masse* der auf einander einwirkenden Stoffe einer genaueren Betrachtung unterziehen. Berthollet verstand unter der Masse direkt die relativen Mengen dieser Stoffe, heute jedoch darf man unter diesem Worte nur die Anzahl der auf einander einwirkenden Molekeln verstehen, da diese als chemische Einheiten in Reaktion treten; bei den doppelten Umsetzungen von Salzen zieht man nun anstatt der Anzahl der Molekeln die der Aequivalente in Betracht. In der Reaktion von $NaCl + H^2SO^4$ z. B. finden sich auf 1 Aequivalent des Salzes 2 Aequivalente der Säure. Nimmt man $2NaCl + H^2SO^4$, so wirken gleiche Aequivalente auf einander ein u. s. w. Der *Einfluss der Masse* auf den Zersetzungsgrad x/n bildet die Grundlage der Berthollet'schen Lehre; es soll daher vor allem festgestellt werden, wie dieser Begriff bei den doppelten Umsetzungen der Salze zu verstehen ist.

In den 40-er Jahren zeigte Heinrich Rose, dass alle dem Schwefelcalcium, CaS, ähnlichen Schwefelmetalle durch Wasser unter Bildung von Schwefelwasserstoff, H^2S, zersetzt werden, trotzdem vorausgesetzt werden musste, dass infolge der Verwandtschaft von H^2S, als einer Säure, zum Kalk CaH^2O^2, als einer Base, diese beiden Körper auf einander einwirken und $CaS + 2H^2O$ entstehen müssten. Rose wies ausserdem noch daraur hin, dass diese Zersetzung um so vollständiger ist, je mehr Wassef auf CaS einwirkt. Der Reaktionsverlauf lässt sich hierbei leicht verfolgen, da der entstehende H^2S durch Erwärmen aus der Lösung ausgetrieben werden kann und der sich bildende Kalk in Wasser schwer löslich ist. Sodann machte Rose die Beobachtung, dass die im chemischen Sinne so schwachen Reagentien, wie CO^2 und H^2O, wenn sie lange Zeit hindurch und in Masse auf die in der Natur vorkommenden beständigsten Gesteine, die selbst den stärksten Säuren widerstehen, einwirken, allmählich dennoch chemische Veränderungen bewirken, so z. B. die in diesen Gesteinen enthaltenen Basen CaO, Na^2O, K^2O ausziehen. Im Wesentlichen dieselbe Wirkung übt viel Wasser auf $SbCl^3$, $Bi(NO^3)^3$ und and. Verbindungen aus, die eine um so grössere

Menge von Säure abgeben, je grösser die Masse des einwirkenden Wassers ist [25]).

Das im Wasser unlösliche schwefelsaure Baryum $BaSO^4$ gibt beim Schmelzen mit Soda Na^2CO^3 gleichfalls unlösliches $BaCO^3$ und Na^2SO^4, doch bleibt die Reaktion unvollendet. Wirkt eine Lösung von Na^2CO^3 auf einen Niederschlag von $BaSO^4$ ein, so ist die Zersetzung gleichfalls unvollständig, denn sie erreicht eine Grenze und erfordert Zeit (Dulong, Rose). In der Lösung erhält man ein Gemisch von Na^2CO^3 und Na^2SO^4 und im Niederschlage ein Gemisch von $BaCO^3$ und $BaSO^4$. Giesst man die Lösung ab und bringt zum Niederschlag von Neuem eine Lösung von Na^2CO^3, so geht ein Theil des $BaSO^4$ wieder in $BaCO^3$ über und es lässt sich auf diese Weise, indem immer wieder $NaCO^3$ zugesetzt wird, alles $BaSO^4$ in $BaCO^3$ überführen. Wird die Na^2CO^3-Lösung zugleich mit einer bestimmten Menge von Na^2SO^4 zum $BaSO^4$ zugegossen, so findet keine Einwirkung von Na^2CO^3 auf $BaSO^4$ statt, weil in diesem Falle sofort sich ein im Gleichgewicht befindliches System herstellt, das durch die entgegengesetzte Einwirkung von Na^2SO^4 auf $BaCO^3$ und das gleichzeitige Vorhandensein von Na^2CO^3 und Na^2SO^4 in der Lösung bedingt wird. Es wird sogar, wenn in der Lösung eine grosse Masse von Na^2SO^4 vorhanden ist, vom $BaCO^3$ wieder soviel in $BaSO^4$ übergeführt, bis sich ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen den in entgegensetzter Richtung verlaufenden Reaktionen, bei denen einerseits durch Einwirken von Na^2CO^3—$BaCO^3$, andererseits von Na^2SO^4—$BaSO^4$ entsteht, herstellt.

Ein weiteres sehr wichtiges Moment der Berthollet'schen Lehre liegt darin, dass nach derselben bei *Wechselzersetzungen* immer eine *Grenze* erreicht werden oder *ein Gleichgewichtszustand* eintreten muss. In dieser Beziehung sind historisch am wichtigsten die Bestimmungen von Malaguti (1857), welcher Lösungen äquivalenter Mengen zweier Salze MX und NY mit einander vermengte und über die Grösse des stattfindenden Austauches nach dem sich darauf beim Zusetzen von Alkohol bildenden Niederschlage urtheilte. Wurden z. B. Lösungen von schwefelsaurem Zink $ZnSO^4$ und 2NaCl zusammengebracht, so bildeten sich, infolge des Austauches, Na^2SO^4 und $ZnCl^2$. Im Ueberschusse zugesetzter Alkohol fällte dann ein Gemisch von $ZnSO^4$ und Na^2SO^4 und nach der Zusammensetzung des Nieder-

25) Historisch war der Einfluss der Masse die erste genau beobachtete Erscheinung, die zu Gunsten der Berthollet'schen Lehre sprach. Dieser Umstand muss daher auch heute im Auge behalten werden. Bei doppelten Umsetzungen in schwachen Lösungen, wo die Wassermasse gross ist, muss auch ihr Einfluss, trotz der geringen Verandtschaft, gross sein—wie dieses die Lehre von Berthollet erfordert.

Besonders deutlich tritt der Masseneinfluss des Wassers in den Versuchen von Muir (1879) mit dem Chlorwismuth hervor, dessen Zersetzung desto weiter geht, je grösser die relative Menge des Wassers und je kleiner die der Salzsäure, eines der Reaktionsprodukte, ist.

schlages erwies es sich, dass 72 pCt. der angewandten Salze zersetzt worden waren. Dagegen zeigte der aus einem Gemisch der Lösungen von Na^2SO^4 und $ZnCl^2$ gefällte Niederschlag die frühere Zusammensetzung, d. h. der Zersetzung waren gegen 28 pCt. der angewandten Salze unterlegen. Bei dem gleichen Versuche mit einem Gemisch von $2NaCl + MgSO^4$ zersetzte sich ungefähr die Hälfte der Salze, was durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden kann: $4NaCl + 2MgSO^4 = 2NaCl + MgSO^4 + Na^2SO^4 + MgCl^2 = 2Na^2SO^4 + 2MgCl^2$. Ebenso wies Malaguti nach, dass auch die oben angeführten, umkehrbaren Reaktionen der unlöslichen Baryumsalze eine bestimmte Grenze erreichen. Bei Anwendung eines Gemisches von $BaCl^2 + Na^2SO^4$ z. B. zersetzten sich etwa 72 pCt. der Salze, indem sich $BaSO^4$ und Na^2CO^3 bildeten. Wurden aber die beiden letzteren Salze genommen, so gingen etwa 19 pCt. derselben in $BaCO^3$ und Na^2SO^4 über. Wahrscheinlich hatte die Reaktion weder in dem einen, noch in dem anderen Falle ihr Ende erreicht, denn dazu wäre mehr Zeit und eine schwer erreichbare Gleichartigkeit der Bedingungen erforderlich gewesen.

Gladstone (1855) stützte sich bei der Beurtheilung der Grösse des Austausches auf die Färbung der Lösungen verschiedener Eisenoxydsalze. Eine Lösung von Rhodaneisen z. B. zeigt eine sehr intensive rothe Färbung und es liess sich durch Vergleichen der Färbung der entstehenden Lösungen mit derjenigen von Lösungen, deren Zusammensetzung bekannt war, annährend die Menge des entstandenen Rhodaneisens beurtheilen. Diese kolorimetrische Methode war besonders wichtig, weil sie es zum ersten Male ermöglichte, über die Zusammensetzung einer Lösung zu urtheilen, ohne dass aus letzerer einer der Bestandtheile ausgeschieden zu werden brauchte. Als Gladstone äquivalente Mengen von salpetersaurem Eisenoxyd $Fe(NO^3)^3$ und Rhodankalium 3KCNS anwandte, unterlagen der Zersetzung nur 13 pCt. der Salze. Wurde die Masse des Rhodankaliums vergrössert, so nahm auch die Menge des entstehenden Rhodaneisens zu, aber selbst dann, als mehr als 300 Aequivalente KCNS genommen wurden, blieb dennoch ein Theil des Eisens als salpetersaures Salz zurück. Augenscheinlich ist die zwischen Fe und NO^3 und zwischen K und CNS bestehende Verwandtschaft stärker, als die zwischen Fe und CNS und zwischen K und NO^3. Durch seine Untersuchungen über die Veränderung der Fluorescenz der Lösungen von schwefelsaurem Chinin, ebenso wie über die Aenderungen des optischen Drehungsvermögens von Nikotin-Lösungen erbrachte Gladstone noch weitere Beweise für die vollständige Anwendbarkeit der Berthollet'schen Lehre; insbesondere wies er aber auf den Einfluss der Masse hin, worin das Hauptmoment dieser damals noch wenig verbreiteten Lehre liegt.

Zu Anfang der 60-er Jahre erhielt die Lehre, nach welcher

Wechselzersetzungen immer eine Grenze erreichen und nach welcher der Verlauf chemischer Umwandlungen durch den Einfluss der Masse bedingt wird, eine wichtige Stütze durch die Untersuchungen von Berthollet und P. Saint-Giles über die Bildung der Ester RX aus Alkoholen ROH und Säuren HX. Die Esterbildung, die ihrem Wesen nach der Salzbildung sehr ähnlich ist, unterscheidet sich aber dadurch, dass sie langsamer vor sich geht, (bei Zimmertemperatur Jahrelang und nicht bis zu Ende), dass sie also eine Grenze erreicht, die durch die entgegengesetzte Reaktion bestimmt wird, da ein Ester mit Wasser wieder in den Alkohol ROX und die Säure HX zerfällt. Wirken Alkohol und Säure in molekularem Verhältniss auf einander ein, so wird die Grenze gewöhnlich dann erreicht, wenn $^2/_3$ der angewandten Alkohol-Menge in den Ester übergegangen sind. So z. B. bildet gewönlicher Alkohol C^2H^5OH mit Essigsäure $HC^2H^3O^2$ beim Erwärmen schnell, sonst aber langsam das System: $ROH + HX + 2RX + 2H^2O$, einerlei ob man von $3ROH + 3HX$ oder von $3RX + 3H^2O$ ausgeht. Die Beobachtungen über den Verlauf und das Ende der Reaktion lassen sich im gegebenen Falle sehr leicht ausführen, weil die Menge der freien Säure leicht nach der zu ihrer Sättigung erforderlichen Alkalimenge bestimmt werden kann, da sowol Alkohole als auch Ester auf Lakmus und andere Indikatoren ohne Einfluss sind. Bei einer grösseren Masse von Alkohol geht die Reaktion weiter. Kommen auf eine Molekel Essigsäure HX zwei Mol. Alkohol ROH, so gehen anstatt 66 pCt 83 pCt Säure in den Ester über und bei 50 Mol. Alkohol wird fast die ganze Säure ätherifizirt. In Bezug auf diesen Gegenstand sind die ausführlichen Untersuchungen von Prof. N. Menschutkin über den Einfluss der Zusammensetzung der Alkohole und Säuren auf die Grenze und die Geschwindigkeit des Austausches zu nennen, doch gehören diese und andere Details bereits in die speziellen Werke über organische und theoretische Chemie. Jedenfalls hat die Erforschung der Aetherifikation der chemischer Mechanik die werthvollsten Daten geliefert, welche die beiden Grundsätze von Berthollet über den Einfluss der Masse und die Grenze der Wechelwirkung, d. h. das Eintreten des Gleichgewichts bei umkehrbaren Reaktionen direkt auf das deutlichste bestätigen. Dieselben Resultate ergab auch die Erforschung vieler Dissoziations-Erscheinungen, von denen bereits die Rede war und die noch öfters zu erwähnen sein werden. In Betreff der doppelten Umsetzungen von Salzen sind noch die Beobachtungen von Wiedemann über die zersetzende Einwirkung einer grossen Masse von Wasser auf Eisenoxydsalze zu erwähnen, welche durch Messen des magnetischen Verhaltens der Lösungen beurtheilt werden konnte, da das durch Wasser frei werdende (lösliche, kolloidale) Eisenoxyd weniger magnetisch ist, als die Eisenoxydsalze.

Ein sehr wichtiges Moment in der Geschichte der Berthollet'schen Lehre bildete die Formulirung, welche diese Lehre im Jahre 1867 durch die norwegischen Gelehrten Guldberg und Waage erhielt. Dieselben bezeichneten als reagirende, einwirkende Masse die in einem bestimmten Volum enthaltene Anzahl von Molekeln und nahmen entsprechend dem Geiste der Berthollet'schen Lehre an, dass die stattfindende Reaktion dem *Produkte* der vorhandenen Massen der reagirenden Substanzen proportional ist. Nimmt man also die Salze MX und NY in äquivalenten Mengen ($m=1$ und $n=1$) ohne die Salze MY und NX, welche sich aus den beiden ersteren bilden, zuzusetzen, und bezeichnet mit k den Proportionalitäts-Koeffizienten der Wechselwirkung von MX und NY und durch k' den von MY und NX, so erhält man, wenn die Zersetzung die Grösse x erreicht, als Maass der Einwirkung der beiden ersten Salze den Ausdruck: $k(1-x)\,(1-x)$ und der beiden letzteren den Ausdruck: $k'x.x$; der Gleichgewichtszustand oder die Grenze wird erreicht, wenn: $k(1-x)^2=k'x^2$; hieraus ergibt sich das Verhältniss $k/k'=[x/(1-x)]^2$. Es wird folglich, beim Einwirken eines Alkohols auf eine Säure, wenn $x={}^2/_3$ ist, $k/k'=4$ sein, d. h. die Wechselwirkung zwischen dem Alkohol und der Säure wird 4 mal grösser sein, als zwischen dem Ester und dem Wasser. Ist das Verhältniss k/k' bekannt, so kann danach der *Einfluss der Masse leicht bestimmt werden.* Wenn z. B. anstatt 1 Molekel Alkohol 2 genommen werden, so erhält man die Gleichung: $k(2-x)\,(1-x)=k'xx$, aus welcher sich $x=0,85$ ergibt oder 85 auf Procente berechnet, eine Grösse, die der empirisch gefundenen nahe kommt. Werden 300 Molekeln Alkohol angewandt, so erweist sich x, wie auch der Versuch ergibt, nahezu gleich 100 pCt [26]).

Die Salzbildung lässt sich aber nicht in einer so bequemen Weise verfolgen, wie die Aetherifikation. Dennoch sind bereits viele Versuche angestellt worden, um den Reaktionsverlauf bei der Bildung eines Salzes verfolgen zu können. So z. B. suchten Chitschinsky (1866), Petrijew (1885) und viele Andere festzustellen, wie sich die Metalle und die Halogengruppen vertheilen, wenn ein Metall und mehrere Halogene als Säuren in Ueberschuss genommen werden, oder wie sich die Basen an eine Säure vertheilen, wenn umgekehrt mehrere Basen auf ein Halogen kommen und zwar in den Fällen, wenn die Salze zum Theil in den Niederschlag gehen, und zum Theil in der Lösung bleiben. Obgleich nun solche kompli-

26) Aus dem Angeführten folgt, dass ein Ueberschuss an Säure auf den Reaktionsverlauf ebenso einwirken muss, wie ein Ueberschuss an Alkohol. Nimmt man auf 1 Molekel Alkohol 2 Mol. Essigsäure, so werden bei dem Versuche in der That 84 pCt. des Alkohols aetherifizirt. Wenn bei reichlichem Ueberschuss an Säure oder Alkohol Abweichungen bemerkt werden, so ist deren Ursache in der nicht vollständigen Gleichheit der Bedingungen und Einflüsse zu suchen.



zirte Fälle im Allgemeinen die Berthollet'sche Lehre bestätigen (so z. B. gibt eine Lösung von $AgNO^3$ einen Theil von Ag^2O bei der Einwirkung von PbO ab, während aus einer Lösung von salpetersaurem Blei durch Ag^2O ein Theil von PbO gefällt wird), so können dieselben ihrer Komplizirtheit wegen (denn es ist z. B. die Bildung von basischen Salzen und Doppelsalze nicht ausgeschlossen) doch nicht zu einfachen Resultaten führen. Viel lehrreicher und vollständiger sind die von Muir (1876) ausgestellten Versuche. Derselbe ging von dem einfachen Beispiele der Fällbarkeit von kohlensaurem Calcium $CaCO^3$ beim Vermischen der Lösungen von $CaCl^2$ und Na^2CO^3 oder K^2CO^3 aus und fand, dass hierbei nicht allein die Geschwindigkeit der Einwirkung (es wurden z. B. aus dem Gemisch von $CaCl^2 + Na^2CO^3$ in den ersten 5 Minuten 75, in 30 Min. 85 und in 2 Tagen 94 p Ct. $CaCO^3$ gefällt) von der Temperatur, der relativen Masse und der Wassermenge (deren Zunahme die Geschwindigkeit verringert) abhängig ist, sondern dass dieselbe Abhängigkeit auch in Bezug auf die Grenze der Zersetzung besteht. Aber auch bei solchen Untersuchungen werden die Reaktions-Bedingungen durch die Ungleichartigkeit des Mittels komplizirt, da ein theilweises Ausfällen der Salze stattfindet, wodurch das System heterogen wird. Die Erforschung der doppelten Umsetzungen von Salzen in homogenen Systemen stösst wiederum auf solche Schwierigkeiten, die bis heute noch nicht vollständig überwunden sind, obgleich Versuche dazu schon seit langem angestellt wurden. In Anbetracht der geschichtlichen Bedeutung dieser Versuche sollen die von Thomsen (1869) und von Ostwald (1876) ausgeführten näher betrachtet werden.

Thomsen benutzte die thermochemische Methode zur Untersuchung stark verdünnter Lösungen, wobei er das Wasser nicht weiter in Betracht zog. Die von ihm angewandte Lösung von Aetznatron enthielt 100 H^2O auf eine Molekel NaHO und die Verdünnung der Schwefelsäure-Lösung entsprach der Zusammensetzung $^1/_2$ $H^2SO^4 + 100$ H^2O. Beim Vermischen dieser Lösungen in dem Verhältniss, dass äquivalente Mengen der Base und Säure auf einander wirkten, dass also auf 40 g NaHO (das Aequivalent dieser Base) 49 g H^2SO^4 kamen, betrug die Wärmeentwickelung + 15689 Wärmeeinheiten. Wurde das entstandene neutrale schwefelsaure Natrium noch mit n Aequivalenten Schwefelsäure vermischt, so erfolgte Absorption von Wärme; die absorbirte Wärmemenge betrug n. 1650/(n + 0,8) W. E. Eine Molekel Aetznatron entwickelt, indem sie sich mit einem Aequivalent Salpetersäure verbindet, + 13617 W. E. Beim Vergrössern der Salpetersäure-Menge findet dagegen auf eine jede weitere Molekel der Säure eine Absorption von Wärme statt, die — 27 Einheiten entspricht. Ebenso entwickeln sich bei der Vereinigung des Aetznatrons mit Salzsäure + 13740 W. E. und auf eine jede weiter zugesetzte Molekel der Säure wer-

den — 32 W. E. absorbirt. Es entwickelt folglich die Schwefelsäure bei der Salzbildung etwas mehr Wärme, als die Salpeter- und Salzsäure, und zwar um etwa 2000 Wärme-Einheiten auf jede Molekel Aetznatron. Hieraus könnte man schliessen, dass weder HNO^3, noch HCl auf Na^2SO^4 einwirken. In Wirklichkeit geht aber beim Einwirken dieser beiden Säuren auf Na^2SO^4 die Zersetzung weiter, als beim Einwirken von Schwefelsäure auf $NaNO^3$ und NaCl. Zu dieser Schlussfolgerung gelangte Thomsen auf Grund der folgenden Thatsachen. Er vermischte eines der drei neutralen Salze mit der in dem Salze nicht enthaltenen Säure, z. B. eine Lösung von schwefelsaurem Natrium mit einer Salpetersäure-Lösung und bestimmte die hierbei eintretende Wärmeabsorption. Letztere fand statt, weil schon von einem neutralen Salz ausgegangen wurde und beim Vermischen der genannten neutralen Salze mit Säuren Wärme absorbirt wird. Nach der Menge dieser Wärme liess sich nun der beim Vermischen der Lösungen vor sich gehende Prozess beurtheilen, weil die beim Zusetzen von Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natrium absorbirte Wärmemenge bedeutend, dagegen diejenige, die beim Zusetzen von Salpeter- und Salzsäure absorbirt wird, sehr gering ist. Thomsen beobachtete, indem er je eine Molekel schwefelsaures Natrium mit einer verschiedenen Anzahl von Salpetersäure-Molekeln vermischte, dass mit der Zunahme der Menge der Salpetersäure auch die Wärmemenge, die absorbirt wurde, immer mehr und mehr zunahm. Wurde auf $^1/_2$ Na^2SO^4 eine Molekel HNO^3 genommen, so betrug die Absorption auf je eine im schwefelsauren Natrium enthaltene Molekel von Aetznatron 1752 Wärmeinheiten. Bei Anwendung der doppelten Menge von Salpetersäure wurden 2026 und bei der dreifachen Menge 2050 W. E. absorbirt. Wäre die doppelte Umsetzung bei Anwendung eines Aequivalentes Salpetersäure eine vollständige, so würde die Wärmetönung sich aus der Summe: 13617 — 15689 — 1650/1,8 ergeben oder 2989 W. E. betragen, wenn man annimmt, dass beim Vermischen von Schwefelsäure mit $NaNO^3$ ebensoviel Wärme absorbirt wird, wie beim Vermischen mit $^1/_2Na^2SO^4$. Da aber in Wirklichkeit anstatt der 2989 W. E. nur 1752 absorbirt werden, so wurden nur etwa $^2/_3$ der Schwefelsäure verdrängt. Das Verhältniss von $k : k'$ ist also bei den Reaktionen: $^1/_2$ $Na^2SO^4 + HNO^3$ und $NaNO^3 + {}^1/_2 H^2SO^4$, ebenso wie bei den Estern, gleich 4. Unter Zugrundelegung dieser Zahl fand Thomsen, dass bei allen Mischungen von Na^2SO^4 mit HNO^3 und $NaNO^3$ mit H^2SO^4 die bestimmten Wärmemengen dem Gesetze von Guldberg und Waage entsprachen, dass also die Grenze der Zersetzung um so weiter gerückt wurde, je grösser die Menge der zugesetzten Säure war. Dasselbe Verhalten wie HNO^3 zeigte auch HCl zur Schwefelsäure. Das beobachtete thermische Resultat bei der Vermischung z. B. von $^1/_2$ Na^2SO^4 mit HCl war = — 1682

und das berechnete = — 1691; beim Vermischen derselben Menge des Salzes mit 2HCl ergab der Versuch—1878, die Berechnung—1870, mit 4HCl gefunden — 1896, berechnet — 1917. Beim Vermischen von NaCl mit $^1/_2\,H^2SO^4$ ergab der Versuch eine Wärmeentwickelung von + 244 W. E., während die Berechnung + 257 erforderte; wurde die doppelte Menge von Schwefelsäure genommen, so betrug die bestimmte Wärmemenge + 336 und die berechnete + 292. Diese relativ geringen Abweichungen der empirisch gefundenen Zahlen von den berechneten erklären sich durch die nicht zu vermeidenden Versuchsfehler der kalorimetrischen Bestimmungen. Es erscheinen folglich die Untersuchungen von Thomsen als eine vollständige Bestätigung der Hypothesen von Guldberg und Waage und der Lehre von Berthollet [27]).

27) Die Ergebnisse der Untersuchungen von Thomsen lassen sich folgendermaassen zusammenfassen: a) Wenn äquivalente Mengen von NaHO, HNO^3 (oder HCl) und $^1/_2\,H^2SO^4$ auf einander in wässriger Lösung einwirken, so verbinden sich $^2/_3$ des Natrons mit der Salpetersäure und $^1/_3$ mit der Schwefelsäure; b) dieselbe Vertheilung tritt ein, wenn das Natron in Verbindung mit der Salpetersäure oder mit der Schwefelsäure angewandt wird; c) die Salpetersäure hat folglich ein zweimal grösseres Bestreben, sich mit dem Natron zu verbinden, als die Schwefelsäure, und ist daher in wässriger Lösung stärker als die letztere.

Man muss daher, nach Thomsen, einen Ausdruck zur Bezeichnung des Strebens einer Säure, eine Base zu sättigen, haben. Die Bezeichnung — Affinität lässt sich zu diesem Zwecke nicht verwenden, weil man unter derselben meistens die Kraft versteht, welche erfordert wird, um eine Substanz in ihre Bestandtheile zu zerlegen. Diese Kraft muss daher durch die Menge der Arbeit oder Wärme gemessen werden, welche zur Zersetzung verwandt wird. Die oben angeführte Erscheinung ist von ganz anderer Art. Thomsen führt zu ihrer Bezeichnung das Wort *Avidität* ein, welches das Streben einer Säure zur Neutralisation ausdrücken soll. Die Avidität der Salpetersäure zum Natron ist zweimal grösser als die Avidität der Schwefelsäure. Dasselbe Resultat ergibt sich bei der Salzsäure, deren Avidität zum Natron gleichfalls zweimal grösser ist, als die der Schwefelsäure. Versuche, die mit anderen Säuren ausgeführt wurden, haben gezeigt, dass keiner der untersuchten Säuren eine so grosse Avidität zukommt, wie der Salz- oder Salpetersäure. Im Vergleich zur Schwefelsäure haben einige Säuren eine grössere, andere eine geringere Avidität; für manche Säuren ist die Avidität = 0. Dem Leser ist es natürlich klar, dass die Methode, die Thomsen angewandt hat, weiterer Ausarbeitung werth ist, denn seine Resultate betreffen wichtige Fragen der Chemie, aber bis jetzt kann seinen Schlussfolgerungen noch keine grosse Glaubwürdigkeit beigemessen werden, weil in der Untersuchungsmethode selbst die Verhältnisse sehr verwickelt sind. Besonders zu berücksichtigen ist, dass alle untersuchten Wechselwirkungen doppelte Umsetzungen sind, bei denen A und B sich nicht mit C verbinden und sich nicht der Affinität oder Avidität nach vertheilen, sondern zwei entgegengesetzte Reaktionen vor sich gehen: MX+NY gibt MY+NX und umgekehrt. Es findet hier folglich keine direkte Bestimmung der Affinität oder Avidität d. h. des Strebens zur Vereinigung statt, sondern nur eine Bestimmung der Differenz oder des Verhältnisses der Affinitäten oder Aviditäten. Die Salpetersäure besitzt nicht nur zum Konstitutionswasser, sondern auch zum Wasser, das zum Lösen dient, eine viel geringere Verwandtschaft, als die Schwefelsäure. Es folgt dieses aus den thermischen Daten. Die Reaktion $N^2O^5+H^2O$ entwickelt +3600 W. E. und die Lösung des entstehenden Hydrates $2NHO^3$ in einem sehr grossen Ueberschuss an

Ostwald benutzte im Wesentlichen denselben Weg wie Thomsen und bestimmte gleichfalls in verdünnten Lösungen die Veränderungen des spezifischen Gewichtes (und später auch des Volums), welche beim Sättigen von Säuren durch Basen und beim Zersetzen von Salzen einer Säure durch eine andere vor sich gehen. Er kam hierbei zu ebendenselben Schlussfolgerungen wie Thomsen. Folgendes Beispiel veranschaulicht die von Ostwald angewandte Methode. Eine Lösung von Aetznatron, die fast die molekulare Menge (40 Gramme) im Liter enthielt, hatte das spezifische Gewicht 1,04051. Das spezifische Gewicht eines gleichen Volums mit dem äquivalenten Gehalte an Schwefelsäure war 1,02970 und an Salpetersäure 1,03084. Beim Vermischen der Lösungen von NaHO und H^2SO^4 bildete sich eine Lösung von Na^2SO^4 vom spezifischen Gewicht 1,02959; das spezifische Gewicht hatte folglich eine Abnahme erfahren, die wir Q nennen wollen und die gleich $1,04051 + 1,02970 - 2.1,02959 = 0,01103$ war. Auf dieselbe Weise ergab sich das spezifische Gewicht einer Mischung der Lösungen von NaHO und HNO^3 zu 1,02633, folglich $Q = 0,01869$. Setzte man zu 2 Vol. der Lösung von Na^2SO^4 ein Vol. der Salpetersäure-Lösung zu, so erhielt man eine Lösung vom spezifischen Gewicht 1,02781; folglich war die Abnahme des letzteren $Q = 2.1,02959 + 1,03084 - 3.1,02781 = 0,00659$. Wäre keine chemische Einwirkung zwischen den Salzen erfolgt, so würde, nach Ostwald, das spezifische Gewicht sich nicht verändert haben; hätte aber die Salpetersäure die Schwefelsäure verdrängt, so müsste $Q'' = 0,01869 - 0,01103 = 0,00766$ gewesen sein. Augenscheinlich war also nur ein Theil der Schwefelsäure durch die Salpetersäure verdrängt worden. Die Grösse der Ver-

---

Wasser +14986 W. E. Die Wärmetönung bei der Bildung von $SO^3 + H^2O$ beträgt +21308 W. E. und die der Lösung von H^2SO^4 in einem Ueberschuss von Wasser +17860 W. E. In beiden Fällen entwickelt also die Schwefelsäure eine grössere Wärmemenge. Der Austausch zwischen Na^2SO^4 und $2HNO^3$ erfolgt nicht nur auf Kosten der Bildung von $NaNO^3$, sondern auch von H^2SO^4; folglich spielt in den Erscheinungen der Verdrängung auch die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser eine Rolle. Aus diesem Grunde kann in solchen Bestimmungen, wie sie Thomsen ausführte, das Wasser nicht als ein an dem Prozesse nicht theilnehmendes Mittel betrachtet werden, sondern es kommt demselben sicher eine Rolle zu. Von nicht geringerer Bedeutung ist auch die Fähigkeit des Na^2SO^4 sich mit der überschüssigen H^2SO^4 zu dem sauren Salze zu verbinden, eine Fähigkeit, welche die Salze der Salpeter- und Salzsäure nicht besitzen. Trotzdem lässt sich erwarten, dass das Gesetz von Guldberg und Waage, so wie es oben im Text erklärt worden ist, auf die von Thomsen beobachteten Erscheinungen wird Anwendung finden können; obgleich aus der Uebereinstimmung der Versuche mit der Berechnung noch keine Schlussfolgerungen über das relative Streben der Säuren zur Vereinigung mit Basen gezogen werden kann. Beim Zusammentreffen von Na^2O mit SO^3 und N^2O^5 wird die Vertheilung wahrscheinlich eine andere sein; selbst bei Anwendung von stärkeren Lösungen, als sie Thomsen benutzte, kann möglicher Weise schon ein anderes Resultat erhalten werden (vergl. die folg. Anm. und Kap. 9. Anm. 14).

drängung entspricht aber nicht dem Verhältniss von Q' zu Q'', weil die Abnahme des spezifischen Gewichtes auch durch das Vermischen der Lösungen von Na^2SO^4 und H^2SO^4 bedingt wird; dagegen findet beim Vermischen der Lösungen von $NaNO^3$ und HNO^3 im spezifischen Gewichte eine nur unbedeutende Aenderung statt, deren Grösse in die Grenzen der möglichen Versuchsfehler fällt. Aus ähnlichen Daten zog Ostwald dieselbe Schlussfolgerung wie Thomsen und bestätigte hierdurch von neuem die von Guldberg und Waage gegebene Formulirung der Berthollet'schen Lehre [28]).

---

28) Noch deutlicher, als in den von Thomsen angewandten Methoden, offenbart es sich in den Methoden von Ostwald, dass das Wasser an diesen Reaktionen Theil nimmt, denn beim Sättigen der Salzlösungen durch Alkalien (worüber frühere Untersuchungen von Kremers, Reinhold und and. vorliegen) findet keine Kontraktion, wie nach der Menge der sich entwickelnden Wärme zu erwarten wäre, sondern Volumzunahme statt (also Verringerung des spezifischen Gewichtes, wenn die Berechnung in der ursprünglichen Untersuchung von Ostwald angenommen wird). Man erhält z. B. beim Vermischen von 1880 g einer Schwefelsäurelösung von der Zusammensetzung SO^3+100H^2O und dem Volume von 1815 CC mit der entsprechenden Menge einer Lösung von $2(NaHO+50H^2O)$, deren Volum 1793 CC beträgt, nicht 3608, sondern 3633 CC; die Ausdehnung ist also = 25 CC auf eine Molekel (in Grammen) des entstehenden Salzes Na^2SO^4. Ebendasselbe erfolgt auch in anderen Fällen. Bei Anwendung von Salpeter- und Salzsäure ist die Ausdehnung noch grösser, als bei der Schwefelsäure und bei Anwendung von KHO grösser, als von NaHO (während NH^3-Lösungen Kontraktion ergeben). Die Ursache dieser Erscheinungen ist in dem Verhalten zum Wasser zu suchen. NaHO und H^2SO^4, die sich unter Wärmeentwickelung im Wasser lösen, geben auch eine bedeutende Kontraktion; aus solchen Lösungen scheidet sich das Wasser sehr schwer aus. Nach eingetretener Sättigung bildet sich das Salz Na^2SO^4, welches das Wasser nur schwach gebunden hält und beim Lösen nur wenig Wärme entwickelt, also zum Wasser nur eine geringe Verwandtschaft besitzt. Beim Sättigen der Schwefelsäure durch Natron wird das Wasser aus einer beständigen Verbindung gleichsam verdrängt und in eine unbeständige übergeführt. Daher erfolgt Ausdehnung (Verringerung der spezifischen Gewichtes). Nicht die Einwirkung der Säure auf das Alkali, sondern die Einwirkung des Wassers bedingt die Erscheinung, welche Ostwald als Maass des Salzbildung benutzen will. Das Wasser, das ausser Acht gelassen wird, zeigt selbt seine Verwandtschaft und wirkt auf die Erscheinungen ein, die der Erforschung unterworfen werden. Ausserdem ist im gegebenen Falle der Einfluss des Wassers sehr bedeutend, weil es in grosser Menge angewandt wird. Ist kein Wasser oder nur wenig davon vorhanden, so bedingt die Verwandtschaft der Base zur Säure Kontraktion, nicht Ausdehnung. Das spezifische Gewicht von Na^2O ist 2,8, folglich das Volum = 22, das von SO^3 ist 1,9 und das Volum 41; die Summe beider Volume ist daher 63, während für Na^2SO^4 das spez. Gew. 2,65 und das Volum 53,6 ist. Folglich beträgt die Kontraktion auf eine Molekel des Salzes 10 CC. Aus H^2SO^4 = 53,3 Volum und 2NaHO (=37, 4 Volum) erhält man $2H^2O$ = 36 Vol. und Na^2SO^4 = 53,6. Vol. Aus 90,7 CC, die einwirken, entstehen bei der Sättigung 89,6; es erfolgt also wieder, wenn auch eine geringere Kontraktion, obgleich die stattfindende Reaktion eine Substitution und keine Addition ist. Bei Substitutionen findet aber gewöhnlich keine oder eine geringe Volumänderung statt. Hieraus folgt, dass die von Ostwald erforschten Reaktionen wol kaum von dem Maasse der Einwirkung der Salze, sondern eher von dem Verhalten der gelösten Substanzen zum Wasser bedingt werden. Bei

Die oben angeführten Untersuchungen sind grösstentheils mit wässrigen Lösungen angestellt worden, da aber das Wasser selbst ein salzartiger Körper ist, der sich mit Salzen verbinden und mit denselben doppelte Umsetzungen eingehen kann, so haben wir es bei den in wässrigen Lösungen vor sich gehenden Reaktionen eigentlich mit höchst verwickelten Fällen zu thun. Viel einfacher ist die Reaktion zwischen Alkoholen und Säuren, welche daher auch zur Bestätigung der Berthollet'schen Lehre von besonderer Bedeutung ist. Dieselbe Einfachheit der Verhältnisse, wie diese Reaktion, weisen nur die von Gustavson untersuchten Wechselzersetzungen auf, welche zwischen CCl^4 und RBr^n einerseits und zwischen CBr^4 und RCl^n andrerseits vor sich gehen. Letztere Reaktion ist zu einer solchen Untersuchung besonders geeignet, da die angewandten Verbindungen RCl^n nud RBr^n (ebenso wie BCl^3, $SiCl^4$, $TiCl^4$, $POCl^3$ und $SnCl^4$) zu den Körpern gehören, welche sich beim Einwirken von Wasser zersetzen, während CCl^4 und CBr^4 durch Wasser nicht zersetzt werden. Wurde z. B. das Gemisch von $CCl^4 + SiBr^4$ erwärmt und das entstandene Reaktionsprodukt darauf mit Wasser behandelt, welches das unzersetzt gebliebene $SiBr^4$ und das sich bei der Umsetzung bildende $SiCl^4$ zersetzte, so liess sich die stattgefundene Zersetzung bestimmen, wenn man die Zusammensetzung des durch das Wasser veränderten Produktes feststellte. Zu den Versuchen wurden immer äquivalente Mengen angewandt, z. B. $4\,BCl^3 + 3\,CBr^4$. Beim Vermischen fand zunächst gar keine Umsetzumg statt, als aber erwärmt wurde, erfolgte dieselbe, wenn auch sehr langsam, (denn es waren z. B. in den genannten Gemisch nach 14-tägigem Erwärmen auf 123° nur 4,86 pCt. Cl durch Br ersetzt worden, nach 28 Tagen 6,83 pCt. und nach 60 Tagen bei 150° 10,12 pCt); hierbei wurde immer die Grenze erreicht, welche dem ergänzenden Systeme entsprach, also in dem vorliegenden Falle dem System $4\,BBr^3 + 3\,CCl^4$. In diesem letzteren wurden 89,97 pCt Brom im BBr^3 durch Chlor ersetzt, d. h. man erhielt 89,97 Molekeln BCl^3, während 10,02 Molekeln BBr^3 unverändert zurückblieben; es war dasselbe Gleichgewicht eingetreten, welches das System $4BCl^3 + 3CBr^4$ ergeben hatte. Beide Systeme hatten folglich zu ein und demselben Gleichgewichte geführt, wie es nach der Lehre von Berthollet auch erwartet werden musste [28 bis]).

Substitutionen ist die Volum-Aenderung nur gering, bei: $2NaNO^3 + H^2SO^4 = 2HNO^3 + Na^2SO^4$ z. B. beträgt sie 38,8 + 53,3 und 241,2 + 53,6; aus 131 Vol. entstehen also 136. Auf Grund des Auseinandergesetzten muss man voraussetzen, dass die von Thomsen und Ostwald erforschten Erscheinungen, wenn bei denselben das Wasser in Betracht gezogen würde, sich als viel verwickelter herausstellen würden, als sie ursprünglich erschienen und dass auf diesem Wege man sich wol kaum eine genauere Vorstellung von der Vertheilung der Säuren unter Basen wird machen können.

28 bis) Die von G. Gustavson im Laboratorium der St. Petersburger Universität

Auf diese Weise ergibt sich von verschiedenen Seiten die Bestätigung der folgenden Berthollet'schen Grundsätze, die sich auf die doppelten Umsetzungen zwischen Salzen beziehen: 1) Wenn zwei Salze MX und NY mit verschiedenem Halogen und verschiedenem Metall auf einander einwirken, so erhält man die beiden anderen Salze MY und NX, aber die Ersetzung geht nicht zu Ende, wenn nicht eines der Salze entfernt wird. 2) Die Wechselwirkung ist begrenzt, es tritt immer ein Gleichgewicht zwischen den Körpern MX, NY, MY und

---

1871—72 angeführten Untersuchungen gehören zu den ersten, in welchen in den Grenzen der Substitution (und der Reaktionsgeschwindigkeit) das Maass der Verwandtschaft der Elemente zu den Halogenen deutlich hervortritt. Die in demselben Laboratorium von A. Potilitzin (1879) angestellten Versuche (vrgl. Kap. 11. Anm. 66) beziehen sich auf eine andere Seite dieser Frage, die jetzt noch wenig ausgearbeitet ist, trotz ihrer wichtigen Bedeutung und trotz des Umstandes, dass in theoretischer Hinsicht seit der Zeit (Dank hauptsächlich Guldberg und van't Hoff) bedeutende Fortschritte gemacht worden sind. Höchst wünschenswerth wäre es gewesen, dass die Untersuchungen von Gustavson sich auch auf den Einfluss der Masse bezogen hätten und genauere Daten über die Geschwindigkeit und die Temperatur ermittelt worden wären, besonders in Anbetracht der grossen Bedeutung, welche dieselben für unsere Auffassung der doppelten Umsetzungen von Salzen «in Abwesenheit von Wasser» besitzen.

Gustavson zeigte, dass je grösser das Atomgewicht des mit Chlor verbundenen Elementes ist (B, Si, Ti, As. Sn), desto mehr Chlor durch Brom beim Einwirken von CBr^4 ersetzt wird, und dass folglich beim Einwirken von Bromverbindungen auf CCl^4 die Ersetzung von Brom durch Chlor um so geringer ist. Für die folgenden Chlorverbindungen z. B. beträgt die in Procenten ausgedrückte Ersetzung (beim Eintreten der Grenze):

BCl^3	$SiCl^4$	$TiCl^4$	$AsCl^3$	$SnCl^4$
10,1	12,5	43,6	71,8	77,5

Aus den von Gustavson gegebenen Zahlen kann, wie mir scheint, Folgendes geschlossen werden. Erwärmt man CBr^4 mit RCl^4, so findet ein Austausch von Brom und Chlor statt. Es fragt sich nun, was beim Vermischen mit CCl^4 geschehen wird? Nach der Grösse der Atomgewichte $B = 11$, $C = 12$, $Si = 28$ zu urtheilen, müssen 11 pCt. Chlor durch Brom ersetzt werden. Dieses kann aber nur, wie ich glaube, auf eine Bewegung der Atome in den Molekeln hinweisen. Das Gemisch von CCl^4 und CBr^4 befindet sich nicht in einem starren Gleichgewichte, vielmehr bewegen sich im demselben nicht nur die Molekeln, sondern auch die Atome in den Molekeln und die angeführte Zahl entspricht dem Maasse ihrer Umlagerung unter den gegebenen Bedingungen. Der Austausch des Bromes aus CBr^4 mit dem Chlor aus CCl^4 erreicht beim Eintreten der Reaktionsgrenze etwa 11 pCt. d. h. ein Theil der Bromatome, die in einem gegebenem Augenblicke mit einem bestimmten Kohlenstoffatome in Verbindung waren, gehen zu einem anderen Kohlenstoffatome über, während das Chlor von diesem letzteren an die Stelle des Broms tritt. Es sind daher auch in einer homogenen Masse von CCl^4 nicht alle Chloratome beständig mit ein und demselben Kohlenstoffatome in Verbindung; *auch in einem homogenen Mittel findet ein Austausch von Atomen unter den verschiedenen Molekeln statt.* Diese Hypothese kann meiner Ansicht nach einige Dissoziations-Erscheinungen erklären; indem ich ihrer erwähne, halte ich es indessen nicht für nöthig, an dieser Stelle länger bei derselben zu verweilen. Bemerken will ich noch, dass mich das Studium der Lösungen zu derselben geführt hat und dass Pfaundler im Wesentlichen eine ähnliche Hypothese ausgesprochen hat. In neuester Zeit verbreitet sich eine analoge Auffassung über die Elektrolyse von Salzlösungen.

NX ein, da die entgegengesetzte Reaktion ebenso möglich ist, wie die direkte. 3) Die Grenze wird sowol durch die Grösse der vorhandenen Affinitäten, als auch durch die relativen Massen bestimmt, welche sich aus der Zahl der auf einander einwirkenden Molekeln ergeben. 4) Bei sonst gleich bleibenden Bedingungen ist die chemische Wirkung dem Produkte der einwirkenden Massen proportional [29]).

Wenn also die Salze MX und NY bei der Wechselwirkung theilweise in die Salze MY und NX übergegangen sind, so stellt sich ein Gleichgewicht her und die Reaktion hört auf; wenn aber einer der entstehenden Körper infolge seiner physikalischen Eigenschaften aus der Wirkungssphäre der übrigen Körper entfernt wird, so geht die Reaktion weiter. Das Entfernen aus der Wirkungssphäre hängt ausser von den physikalischen Eigenschaften des betreffenden Körpers auch von den Bedingungen ab, unter welchen die Reaktion vor sich geht. Es kann sich z. B. das Salz NX bei der Wechselwirkung in Lösungen, wenn es unlöslich ist, als Niederschlag ausscheiden, während die drei anderen Salze in Lösung bleiben, oder es kann auch in Form von Dampf entweichen. Nehmen wir nun an, dass dasselbe auf irgend eine Weise, sei es als Niederschlag oder als Dampf, aus der Wirkungssphäre der übrigen Körper entfernt werde, so wird die Reaktion von neuem erfolgen, denn wenn auch die Menge der Elemente N und X in der Masse abgenommen haben wird, so muss sich trotzdem nach dem Berthollet'schen Gesetze wieder eine neue Menge von NX bilden. Ist dieses geschehen, so wird diese Menge von neuem entfernt und die Reaktion kann auf diese Weise selbst dann zu Ende gehen, wenn die Verwandtschaft zwischen den Elementen des entstehenden Körpers NX sehr schwach ist. Es ist selbstverständlich, dass, wenn die diesen Körper zusammensetzenden Elemente noch eine starke Verwandtschaft zu

29) Die Berthollet'sche Lehre könnte in keiner Weise erschüttert werden, wenn es auch gelänge zu beweisen, dass es Fälle gibt, wo zwischen Salzen keine Zersetzung eintritt, denn im Prinzip muss zugegeben werden, dass die Zersetzung so gering sein kann, dass bei grossen Massen keine irgend bemerkbaren Verdrängungen erfolgen werden. Die Grundbedingung der Anwendbarkeit der Berthollet'schen Lehre, wie auch der Deville'schen Dissoziationstheorie, ist die Umkehrbarkeit der Reaktionen. Da es in der Praxis nicht umkehrbare Reaktionen (z. B. $CCl^4 + H^2O = CO^2 + 4HCl$) und nicht flüchtige Körper gibt, so kann man, unter Anerkennung der Lehre von den umkehrbaren Reaktionen und der Lehre von der Verflüchtigung von Flüssigkeiten, dennoch die Existenz von nicht flüchtigen Substanzen und das Stattfinden von Reaktionen annehmen, welche scheinbar mit der Berthollet'schen Lehre nicht übereinstimmen. Diese Lehre kann augenscheinlich eher als die entgegengesetzte Lehre von Bergmann eine Lösung der verwickelten Aufgaben der chemischen Mechanik herbeiführen, deren Fortschritte gegenwärtig wol am meisten von der Erweiterung unserer Kentnisse von der Dissoziation, vom Einflusse der Masse und des Gleichgewichtes und der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen abhängen.

einander besitzen, die vollständige Zersetzung bedeutend leichter vor sich gehen wird.

Die oben entwickelte Vorstellung über den Verlauf chemischer Umwandlungen lässt sich auf sehr viele, chemisch erforschte Reaktionen anwenden, ohne dass hierzu, was besonders wichtig ist, die Feststellung eines Maasses der Verwandtschaft zwischen den vorhandenen Substanzen erforderlich wäre. Beispiele von Reaktionen, welche für die Affinität kein Maass ergeben, welche aber bis zu Ende gehen, da einer der entstehenden Körper vollkommen aus der Wirkungssphäre der anderen ausgeschieden wird, sind: die Ausscheidung basischer, in Wasser unlöslicher Hydrate beim Einwirken von Ammoniak auf Salzlösungen, die Verdrängung der flüchtigen Salpetersäure durch die nicht flüchtige Schwefelsäure, ebenso wie die Zersetzung des Kochsalzes durch Schwefelsäure unter Bildung von gasförmigem Chlorwasserstoff [30]).

---

30) Das Kochsalz geht nicht nur mit Säuren, sondern auch mit *allen Salzen* in doppelte Umsetzungen ein, welche jedoch, wie aus Berthollet's Lehre folgt, nur in wenigen Fällen es ermöglichen, neue Salze darzustellen, weil die Umsetzung nur dann bis zu Ende gehen kann, wenn das entstehende Chlormetall aus dem Bereiche der auf einander einwirkenden Substanzen ausgeschieden wird. Wenn man z. B. eine Lösung von Kochsalz mit einer Lösung von schwefelsaurem Magnesium vermischt, so ist die doppelte Umsetzung desswegen unvollständig, weil alle Salze in Lösung bleiben. Es können sich hier schwefelsaures Natrium und Chlormagnesium bilden — beide in Wasser lösliche Salze; nichts wird ausgeschieden und die Zersetzung: $2NaCl + MgSO^4 = MgCl^2 + Na^2SO^4$ geht nicht zu Ende. Das auf diese Weise entstandene schwefelsaure Natrium lässt sich aber durch Abkühlen ausscheiden, da es in der Kälte nur wenig löslich ist. Wendet man konzentrirte Lösungen von Kochsalz und schwefelsaurem Magnesium an, so scheidet sich das schwefelsaure Natrium beim Abkühlen in Krystallen aus, die Krystallisationswasser enthalten. Vollständig ist die Ausscheidung natürlich nicht, weil ein Theil des schwefelsauren Natriums auch in der Kälte in Lösung bleibt. Dennoch benutzt man diese Zersetzung zur Gewinnung von Na^2SO^4 aus den beim Verdampfen des Meer, wassers entstehenden Rückständen, welche ein Gemisch von schwefelsaurem Magnesium und Kochsalz enthalten. In Stassfurt findet sich dieses Gemisch bereits fertig gebildet vor. Zum Ausscheiden des Salzes wird öfters künstliches Abkühlen mittelst Maschinen zur Kälteerzeugung benutzt. Die Annahme, dass solche doppelte Umsetzungen nur infolge des Temperaturwechsels eintreten, lässt sich in Anbetracht anderer analoger Fälle nicht rechtfertigen. Die Lösung des schwefelsauren Kupfers oder Kupfervitriols z. B. ist eine blaue Flüssigkeit, die des Kupferchlorids eine grüne. Vermischt man diese beiden Salze, so lässt sich die grüne Farbe ganz deutlich beobachten, also auch die Gegenwart des Kupferchlorides in der Lösung des schwefelsauren Kupfers erkennen. Da nun beim Zugiessen einer Kochsalz-Lösung zu einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer sofort eine grüne Färbung entsteht, so muss sich hierbei Kupferchlorid bilden, das aber in Lösung bleibt. Die Umsetzung erfolgt also wieder in Uebereinstimmung mit Berthollet's Lehre.

Nach dem Vorhergehenden zu urtheilen, kann die vollständige Zersetzung des Kochsalzes nur dann eintreten, wenn das daraus entstehende Chlormetall aus der Wirkungssphäre ausgeschieden wird. Einen solchen Fall bieten uns die Salze des Silbers, da das Chlorsilber in Wasser unlöslich ist; setzt man zu der Lösung eines Silbersalzes Chlornatrium, so erhält man Chlorsilber und das Natriumsalz der Säure.

Um zu beweisen, dass die doppelten Umsetzungen, die den eben angeführten analog sind, wirklich im Sinne der Berthollet'schen Lehre verlaufen, lässt sich auch die Thatsache anführen, dass Kochsalz durch Salpetersäure und Salpeter durch Chlorwasserstoff ebenso vollständig wie durch Schwefelsäure zersetzt werden kann, aber nur dann, wenn im ersteren Falle ein Ueberschuss von Salpetersäure und im letzteren ein Ueberschuss von Salzsäure auf die gegebene Menge des Natriumsalzes vorhanden ist und die entstehende Säure entfernt wird. Erwärmt man in einer Porzellanschale Kochsalz mit Salpetersäure, so entweicht sowol Salzsäure, als auch Salpetersäure. Es geht also eine theilweise Einwirkung auf das Kochsalz vor sich; da aber beide Säuren flüchtig sind, so verwandeln sie sich beim Erwärmen in Dampf und man erhält daher im Rückstande ein Gemisch des angewandten Chlornatriums mit dem entstandenen salpetersauren Natrium. Fügt man darauf eine neue Menge von Salpetersäure hinzu, so entweicht beim Erwärmen zugleich mit letzterer wieder ein Theil der Salzsäure. Wiederholt man dieses mehrere Male, so kann man allen Chlorwasserstoff austreiben und im Rückstande nur salpetersaures Natrium erhalten. Verfährt man in entgegengesetzter Weise und erwärmt salpetersaures Natrium mit einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff, so entweicht mit dem Ueberschuss des letzteren immer auch Salpetersäure. Beim Wiederholen dieses Verfahrens kann man zuletzt durch überschüssigen Chlorwasserstoff alle Salpetersäure ebenso vertreiben, wie durch einen Ueberschuss der letzteren allen Chlorwasserstoff. Hieraus ergibt sich mit auffallender Deutlichkeit der Einfluss der Masse des einwirkenden Stoffes und der Einfluss der Flüchtigkeit desselben. Man kann daher auch behaupten, dass die Schwefelsäure nicht infolge ihrer grösseren Verwandtschaft den Chlorwasserstoff verdrängt, sondern dass die Reaktion nur aus dem Grunde zu Ende geht, weil die Schwefelsäure nicht flüchtig ist, während der entstehende Chlorwasserstoff sich leicht verflüchtigt.

Auf diesen Daten beruht die Darstellung des Chlorwasserstoffs. Im Laboratorium wendet man einen Ueberschuss an Schwefelsäure an, damit die Einwirkung leicht und bei niedriger Temperatur vor sich gehe, in der Technik, wo ökonomische Gründe mit in Betracht zu ziehen sind. werden äquivalente Mengen benutzt, damit das

---

deren Silbersalz genommen war. Das entstehende Chlorsilber scheidet sich sofort als Niederschlag aus, da es in Wasser unlöslich ist, und die Reaktion geht zu Ende, d. h. es geht entweder alles Silber oder alles Chlor in das Chlorsilber über. Dieses Verhalten benutzt man zum Ausscheiden des Silbers aus seinen Lösungen und zum Bestimmen des Chlors. Es darf aber nicht ausser Acht gelassen werden, dass etwas Chlorsilber dennoch im Wasser gelöst bleibt, namentlich wenn letzteres viel NaCl enthält, und dass daher ein Theil des Silbers nicht in den Niederschlag übergeht.

neutrale Salz Na^2SO^4 und nicht das saure $NaHSO^4$ entstehe, denn im letzteren Falle müsste die doppelte Menge von Schwefelsäure angewandt werden. Der trockne Chlorwasserstoff ist ein in Wasser leicht lösliches Gas. Seine wässrige Lösung, die in der Praxis so oft angewandt wird, ist unter dem Namen *Salzsäure* bekannt [31]).

In den chemischen Fabriken wird die Zersetzung des Kochsalzes durch Schwefelsäure in grossen Mengen hauptsächlich zur Darstellung des neutralen schwefelsauren Natriums ausgeführt, so dass der Chlorwasserstoff oder die Salzsäure nur als Nebenprodukt gewonnen wird. Die Zersetzung wird in ***Muffelöfen*** ausgeführt (Fig. 107 und 108). Ein Muffelofen besteht, abgesehen vom Herde e, aus zwei Theilen: der Schale (Pfanne) B und der Muffel oder dem aus grossen Ziegeln gemauerten Calcinirraume A, der von allen Seiten vom Rauch und der Flamme des Herdes umspült wird. Die Zersetzung des Kochsalzes durch die Schwefelsäure, welche anfangs keine so hohe Hitze erfordert, und daher schon in der weniger erhitzten Schale B beginnt, unter deren Sohle die die Flamme in den

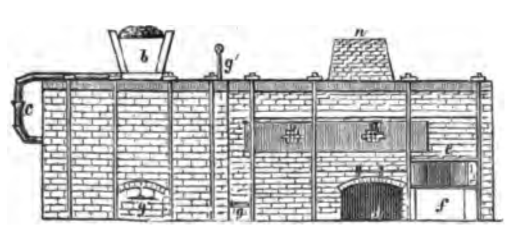


Fig. 107. Muffelofen zur Zersetzung von NaCl durch H^2SO^4 im Grossen. ef ist die Heizung, aa der Raum, in welchem die Zersetzung zu Ende geführt wird, g ein Schieber zur Regulirung des Zuges in der Feuerung und g' ein Schieber zwischen der Muffel und dem Raume, in dem die durch c einzugiessende Schwefelsäure mit dem Kochsalz gemengt wird. 1/100.

Fig. 108. Durchschnitt des in Fig. 107 abgebildeten Muffelofens. *B* ist die Schale (Pfanne), in der das Kochsalz mit der Schwefelsäure vermengt wird und A der Raum, in dem die Zersetzung zu Ende geführt wird.

---

31) Zur Darstellung geringer Mengen von Salzsäure benutzt man gewohnlich den Seite 279, Fig. 74 abgebildeten Apparat. Das Kochsalz, das vorher geschmolzen wird, damit es nicht schäume und nicht übergeworfen werde, bringt man in den Kolben, in welchen man durch den Welter'schen Trichter das Gemisch von Schwefelsäure und Wasser giesst. Man wendet meist auf einen Gewichtstheil Kochsalz die anderthalbfache Menge konzentrirter Schwefelsäure an, die man zur Hälfte mit Wasser vermischt, um die Einwirkung zu verlangsamen, da mit unverdünnter Säure die Reaktion plötzlich und zu schnell eintritt. Aus einem solchen Gemisch scheidet sich der Chlorwasserstoff anfangs ohne Erwärmen aus, später bei Erwärmen auf dem Wasserbade. Die rohe Salzsäure des Handels enthält gewöhnlich verschiedene Beimengungen, die man entfernen kann, wenn man die Säure wieder destillirt und nur die mittleren Antheile auffängt. Um beigemengtes Arsen zu entfernen, setzt man zur Säure $FeCl^2$ und benutzt nur das nach dem ersten Drittel übergehende Destillat. Trocknen Chlorwasserstoff erhält man, wenn man das sich entwickelnd Gas durch konzentrirte Schwefelsäure streichen lässt und über Quecksilber aufsam-

Kamin führenden Züge angebracht sind, wird in der Muffel zu Ende geführt. Wenn die Einwirkung in der Pfanne aufhört und kein Chlorwasserstoff mehr ausgeschieden wird, dann bringt man die Salzmasse, in der noch ungefähr die Hälfte des Kochsalzes unzersetzt ist und in der sich gleichfalls etwa die Hälfte der Schwefelsäure als saures schwefelsaures Natrium befindet, aus der Pfanne in die Muffel. In letzterer bleibt dann nach Beendigung der Zersetzung das neutrale schwefelsaure Natrium zurück, welches zur Glasbereitung und zur Darstellung von anderen Natriumverbindungen, z. B. der Soda, Verwendung findet. Zur Beschickung eines Muffelofens nehmen die Fabriken, die Schwefelsäure von 60° Baumé (mit 22 pCt. Wasser) benutzen, auf 117 Th. Kochsalz gegen 125 Th. Schwefelsäure.

Das aus dem Muffelofen kommende Chlorwasserstoffgas kondensirt man, indem man es in Wasser auflöst [32]). Da es unmöglich ist, einen vollkommen hermetisch schliessenden Ofen herzurichten und alles entstehende Gas in die dazu bestimmten Röhren zu leiten, so ist man gezwungen, für die Herstellung eines künstlichen Zuges zu sorgen, welcher das Chlorwasserstoffgas durch Apparate treibt, in denen es verflüssigt werden kann. Man erreicht dieses in der Weise, dass man die Enden der den Chlorwasserstoff ableitenden Röhren in andere hohe Röhren einlässt, in welchen durch

---

melt. Durch Phosphorsäureanhydrid kann HCl nicht getrocknet werden, weil bei Zimmertemperatur das Gas absorbirt wird ($2P^2O^5 + 3HCl = POCl^3 + 3HPO^3$, Bailey u. Fowler 1888).

32) Da für die Fabriken, die das Kochsalz auf Na^2SO^4 verarbeiten, der Chlorwasserstoff öfters gar keinen Werth hat, so würde man ihn gerne mit dem Rauche frei entweichen lassen, wenn hierdurch nicht die Luft der Umgebung der Fabrik verdorben und alle Vegetation zu Grunde gerichtet werden würde. In allen Staaten sind daher die Fabriken gesetzlich gezwungen das HCl—Gas durch Wasser zu absorbiren, wobei letzteres nicht in die Flüsse gelassen werden darf, damit das Wasser derselben nicht verdorben werde. Die Absorption von HCl bietet übrigens keine Schwierigkeiten (wie z. B. die von SO^2), da dieses Gas eine grosse Verwandtschaft zum Wasser besitzt und mit demselben ein bei über 100° siedendes Hydrat bildet. Daher wird das HCl Gas selbst durch Wasserdämpfe und heisses Wasser absorbirt und schwache Lösungen desselben können gleichfalls zum Absorbiren benutzt werden. Warder zeigte jedoch (1868) dass aus schwachen Lösungen von der Zusammensetzung $H^2O + nHCl$ beim Sieden (wobei der Rückstand beinahe der Formel $HCl\,8H^2O$ entspricht) kein Wasser, sondern eine der Zusammensetzung $H^2O + 445\ n^4HCl$ entsprechende Lösung übergeht, so dass man bei der Destillation von $HCl\,10H^2O$ z. B. im Destillate $HCl\,23H^2O$ erhält. In dem Maasse wie die Stärke der zurückbleibenden Lösung zunimmt, wird auch des Destillat konzentrirter; zur vollständigen Absorption von HCl muss folglich zuletzt reines Wasser benutzt werden.

Da in Russland die Gewinnung von Na^2SO^4 aus NaCl in grösserem Maasstabe noch nicht eingeführt ist, die Salzsäure aber in der Praxis sehr häufig Anwendung findet (z. B. zur Gewinnung von $ZnCl^2$, dessen Lösung zum Imprägniren von Eisenbahnschwellen benutzt wird), so wird hier das Kochsalz zuweilen speziell zum Zwecke der Salzsäuregewinnung verarbeitet.



Verbrennen von Brennstoffen ein starker Zug unterhalten wird. Durch diesen Zug wird der Chlorwasserstoff, zugleich mit der ihm beigemengten Luft, abgeführt und in den Absorptionsapparaten dann immer in einer bestimmten Richtung weiter geleitet. In den letzteren trifft der Chlorwasserstoff mit Wasser zusammen, welches ihm entgegenrieselt und ihn absorbirt. In den Fabriken leitet man den Chlorwasserstoff gewöhnlich nicht durch Wasser, sondern lässt ihm nur dicht über der Oberfläche des Wassers hinstreichen. Der Absorptionsapparat, dessen Anordnung aus Fig. 109 ersichtlich ist, besteht aus grossen Flaschen aus Steinzeug, von denen eine jede mit vier Oeffnungen versehen ist: zwei derselben befinden sich am oberen und zwei am mittleren breiten Theile der Flaschen. Mittelst der oberen Oeffnungen stehen die Flaschen unter einander durch die Röhren BB in Verbindung, durch welche das aus dem Ofen kommende Chlorwasserstoffgas streicht. Durch die unteren Seitenöffnungen der Flaschen fliesst das zur Absorption dienende Wasser in der Richtung zum Ofen, so dass es zuletzt, wenn es unten abfliesst, fast ganz mit Chlorwasserstoff gesättigt ist; es enthält dann an 20 pCt. HCl. In den Steinzeugflaschen wird aber nicht aller Chlorwasserstoff absorbirt. Zur vollständigen Absorption dienen die sogen. *Koksthürme*, welche gewöhnlich aus zwei neben einander stehenden Röhren bestehen. Am Boden befindet sich ein durchbrochenes Gewölbe aus Ziegelsteinen, auf welches bis nach oben Koksstücke aufgeschichtet werden. Man benutzt Koks, weil Salzsäure auf denselben nicht einwirkt. Ueber die den Thurm füllenden Koksstücke lässt man Wasser herabrieseln, das sich auf diese Weise gut vertheilt und den entgegenströmenden Chlorwasserstoff absorbirt.

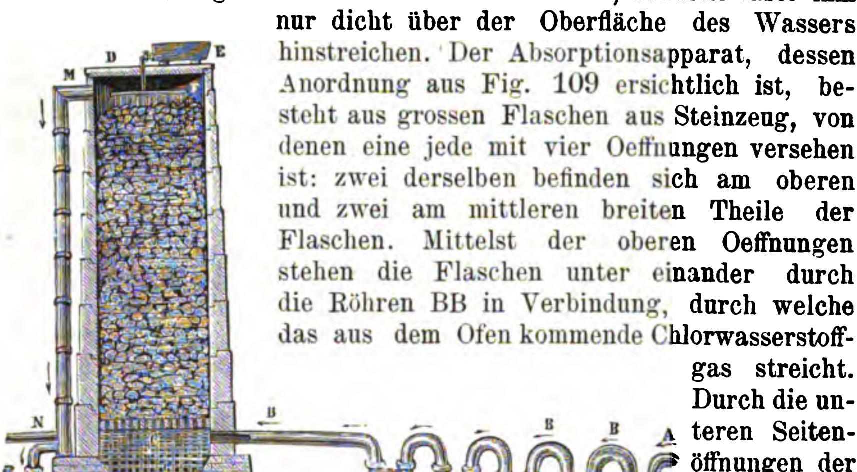


Fig. 109. Apparat zur fabrikmässigen Verflüssigung von Chlorwasserstoff. Durch die Röhren *BB* und den Koksthurm wird das aus dem Muffelofen kommende mit Luft gemischte Chlorwasserstoffgas durch *MN* in den Fabrikschornstein gezogen. Diesem Gasstrome entgegen fliesst aus *E* durch den Koksthurm Wasser, welches den Chlorwasserstoff löst. 1/100.

Der Chlorwasserstoff kann natürlich auch aus allen anderen Chlormetallen dargestellt werden [33]). Sodann entsteht er öfters auch

33) Den schwachen Basen entsprechen Chlormetalle, die durch Wasser mehr oder weniger leicht zersetzt werden, z. B. $MgCl^2$, $AlCl^3$, $SbCl^3$, $BiCl^3$. Die Zer-

bei anderen Reaktionen, von welchen viele weiter unten noch zur Besprechung kommen werden, so z. B. beim Einwirken von Wasser auf Chlorschwefel, Phosphorchlorid, Antimonchlorid u. a.

Der *Chlorwasserstoff* ist ein farbloses Gas von stechendem Geruche und saurem Geschmacke, das die Feuchtigkeit der Luft anzieht und daher raucht, indem es Dämpfe bildet, die aus einer Verbindung von Chlorwasserstoff mit Wasser bestehen. Beim Abkühlen und unter einem Drucke von 40 Atmosphären verdichtet sich der Chlorwasserstoff zu einer farblosen Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,908 bei 0° [34]), die bei — 35° siedet und deren absolute Siedetemperatur + 52° ist. Wir sahen bereits (im 1-ten Kap.), dass der Chlorwasserstoff sich sehr gierig *mit Wasser* verbindet, und zwar unter beträchtlicher Wärmeentwickelung. Die entstehende Lösung erreicht eine Dichte von 1,23, wenn das Wasser in der Kälte mit dem Gase gesättigt wird. Beim Erwärmen einer solchen Lösung, die gegen 45 pCt. Chlorwasserstoff enthält, scheidet sich das Gas mit einer nur geringen Beimengung von Wasserdampf aus. Doch lässt sich durch Erwärmen nicht aller Chlorwasserstoff austreiben, wie es bei einer Ammoniak-Lösung geschehen kann. Die Temperatur, die beim Erwärmen der Chlorwasserstoff-Lösung anfangs steigt, wird konstant, sobald sie 110°—111° erreicht; d. h. es bildet sich eine konstant siedende Lösung, welche jedoch unter verschiedenem Drucke (und verschiedener Destillations-Temperatur) keine konstante Zusammensetzung besitzt

---

setzung von $MgCl^2$ (ebenso wie von Karnallit) durch Schwefelsäure geht schon begewöhnlicher Temperatur vor sich und kann daher als eine *bequeme Methode zur Darstellung von Chlorwasserstoff benutzt werden.* Die Dämpfe des Kochsalzes geben mit Wasserdämpfen und Kieselerde (Siliciumdioxyd, das sich mit Natriumoxyd verbinden kann) Chlorwasserstoff und Natriumoxyd. Auch bei vielen Zersetzungsreaktionen von Kohlenstoffverbindungen, die Chlor und Wasserstoff enthalten, bildet sich Chlorwasserstoff; z. B. beim Durchleiten von Aethylchlorid durch glühende Röhren erhält man ölbildendes Gas und Chlorwasserstoff. Letzterer entsteht auch beim Glühen mancher Chlormetalle in einem Wasserstoffstrome, namentlich solcher, die sich leicht reduziren und schwer oxydiren, wie z. B. Chlorsilber. Beim Glühen von Chlorblei in einem Strom von Wasserdämpfen bilden sich HCl und PbO. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass aus $2MCl^n + nH^2O$ öfters $M^2O^n + 2nHCl$ entstehen und aus $MCl^n + H^n$ zuweilen $M + nHCl$, obgleich beide Reaktionen auch in entgegengesetzter Richtung verlaufen, indem aus $M^2O^n + n2HCl$ oft $2MCl^n + nH^2O$ und aus $M + nHCl$ zuweilen $MCl^n + H^n$ entstehen; unter M ist ein Metall zu verstehen. Die zahlreichen Fälle der Bildung des Chlorwasserstoffs erklären sich durch die relativ grosse Beständigkeit dieser Verbindung, die sogar aller Wahrscheinlichkeit nach grösser ist, als die des Wassers, da bei hoher Temperatur und selbst beim Einwirken des Lichtes allein das Wasser durch Chlor unter Ausscheidung von Sauerstoff und Bildung von Chlorwasserstoff zersetzt wird. Auch bei der direkten Einwirkung von Chlor auf Wasserstoff erfolgt ihre Vereinigung (vergl. weiter unten).

34) Nach Ansdell (1880) ist das spezifische Gewicht des flüssigen HCl bei 0° = 0,908, bei 11,67° = 0,854, bei 22,7° = 0,808, bei 33,0° = 0,748. Diese Flüssigkeit dehnt sich also stärker, als Gase aus (Kap. 2, Anm. 34).



(Roscoe und Dittmar), weil das Hydrat bei der Destillation zersetzt wird, wie dies aus den Bestimmungen der Dichte der übergehenden Dämpfe zu ersehen ist (Bineau). In Anbetracht dessen, dass: 1-tens, bei Abnahme des Druckes, unter dem die Destillation vor sich geht, die Zusammensetzung der konstant siedenden Lösung sich dem Gehalte an 25 pCt. HCl nähert [35]); dass, 2-tens, beim Durchleiten eines trocknen Luftstromes durch die Chlorwasserstofflösung mit dem Sinken der Temperatur der Gehalt an HCl sich gleichfalls 25 pCt nähert [36]); dass, 3-tens, Salzsäure-Lösungen je nach dem Gehalt von mehr oder weniger als 25 pCt HCl verschiedene Eigenschaften zeigen (starke HCl Lösungen rauchen z. B. und entwickeln mit Sb^2S^3 Schwefelwasserstoff, während schwache Lösungen auf Sb^2S^3 nicht einwirken) und dass, 4-tens, die der Formel $HCl\ 6H^2O$ entsprechende Zusammensetzung 25,26 pCt HCl erfordert, — muss, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Dampfspannung, welche bei der Vereinigung von HCl mit H^2O abnimmt, die Annahme gemacht werden, dass hier ein *bestimmtes Hydrat* von der Zusammensetzung $HCl\ 6H^2O$ vorliegt. Auf die Existenz dieses Hydrates weisen auch die Dichten der HCl-Lösungen hin, wie später gezeigt werden soll. Ein anderes Hydrat des Chlorwasserstoffs, ein Krystallhydrat von der Zusammensetzung $HCl\ 2H^2O$ [37]), bildet sich bei der Absorption von HCl durch eine gesättigte Lösung dieses Gases, wenn dieselbe zugleich auf — 23° abgekühlt wird. Die Krystalle dieses Hydrates schmelzen bei — 18° [38]).

Die aus den Bestimmungen von Ure, Kremers, Kolb, Berthelot, Marignac und Kohlrausch erhaltenen Mittelwerthe für die spezifi-

---

35) Nach Roscoe und Dittmar enthält die konstant siedende Lösung unter einem Drucke von 3 Atmosphären 18 pCt HCl, und bei $^1/_{10}$ Atmosphärendruck 23 pCt. Zwischen diesen Grenzen liegt der Gehalt bei mittleren Drucken.

36) Bei 0° beträgt der Gehalt 25 pCt, bei 100° 20,7 pCt. (Roscoe und Dittmar).

37) Dieses Krystallhydrat, das Pierre und Puchot erhielten und das Roozeboom untersuchte, ist dem Hydrate $NaCl2H^2O$ analog. Die Krystalle $HCl2H^2O$ haben bei —22° das spezifische Gewicht 1,46. Der Dissoziationsdruck der Lösung von der Zusammensetzung $HCl2H^2O$ ist bei —24°=760; bei —19°=1010; bei —18°=1057; bei —17°=1112 Millim. Quecksilbersäule. Bei —17,7° besitzt das Krystallhydrat im festen Zustande dieselbe Tension, bei niederen Temperaturen dagegen eine viel geringere: bei —24° gegen 150 und bei —19° gegen 580 mm. Ein Gemisch von rauchender HCl mit Schnee erniedrigt die Temperatur bis auf —38°.

38) Nach den Bestimmungen von Roscoe lösen 100 Gr. Wasser bei 0° unter dem Druck von p Millimet. folgende Mengen Chlorwasserstoff in Grammen:

p=	100	200	300	500	700	1000
HCl:	65,7	70,7	73,8	78,2	81,7	85,6

Bei der Temperatur t° und 760 mm. Druck,

t=	0	8°	16°	24°	40°	60°
HCl:	82,5	78,3	74,2	70,0	63,3	56,1,

Bakhuis-Roozeboom zeigte 1886, dass zugleich mit dem Krystallhydrate $HCl2H^2O$

schen Gewichte der p Procente HCl enthaltenden Lösungen bei 15°, wobei das Wasser, bei seiner grössten Dichte (bei 4°) = 10,000 gesetzt ist, sind in der folgenden Tabelle, in der mit s überschriebenen Kolumne zusammengestellt. Der mögliche Versuchfehler der Bestimmungen ist nicht kleiner, als ± 2 und nicht grösser als ± 10.

p	*s*	*S*	*p*	*s*	*S*
5	10242	10240	25	11266	11263
10	10490	10492	30	11522	11522
15	10744	10746	35	11773	11770
20	11001	11003	40	11997	12005

Die dritte Kolumne enthält unter dem Buchstaben S die spezifischen Gewichte, die nach der Formel: $S = 9991,6 + 49,43\,p + 0,0571\,p^2$ berechnet sind, in welcher p bis 25,26 steigt, was dem oben betrachteten Hydrate $HCl6H^2O$ entspricht. Für höhere Werthe von p gilt die Formel $S = 9785,1 + 65,10\,p - 0,240\,p^2$. Die Vergleichung der beobachteten Werthe mit den berechneten (also s

---

(bei Aenderungen des Druckes p) bei der Temperatur t° Lösungen entstehen können, die auf 100 Gr. Wasser c Gr. HCl enthalten:

t =	−23,8°	−21°	−19°	−18°	−17,7°
c =	84,2	86,8	92,6	98,4	101,4
p =	—	334	580	900	1073 mm.

Letztere Zusammensetzung entspricht dem geschmolzenen Krystallhydrate $HCl\,2H^2O$, das bei Temperaturen über −17,7° zerfällt. Unter konstantem Atmosphärendruck, wenn keine Krystalle vorhanden sind, ist:

t =	− 24°	− 21°	− 18°	− 10°	0°
c =	101,2	98,3	95,7	89,8	84,2.

Aus diesen Daten ergibt sich, dass das Hydrat $HCl2H^2O$ im flüssigen Zustande existiren kann, was bei den Hydraten von CO^2, Cl^2, SO^2 und anderen nicht der Fall ist.

Nach Marignac bestimmt sich die spezifische Wärme c der Lösung $HCl + mH^2O$ (bei 30°, die spez. Wärme der Wassers = 1 gesetzt) durch den Ausdruck:

$$c(36,5 + m18) = 18m - 28,39 + 140/m - 288/m^2,$$

wenn *m* nicht kleiner als 6,25 ist, z. B. für $HCl + 25H^2O$, ist c = 0,877.

Nach Thomsen ist die Wärmemenge Q (in Tausenden von Kalorien ausgedrückt), die sich beim Lösen von 36,5 Gr. gasförmigen HCl in m Molekeln H^2O (je 18 Grm. Wasser) entwickelt, gleich:

m =	2	4	10	50	400
Q =	11,4	14,3	16,2	17,1	17,3.

In den angegebenen Wärmemengen ist auch die latente Verflüssigungswärme enthalten, welche auf die molekulare Menge von HCl, nach der Analogie zu urtheilen (S. 355), von 5 bis zu 9 Tausend Cal. betragen muss.

Die Untersuchungen von Scheffer über die Diffusionsgeschwindigkeit der Salzsäurelösungen (in Wasser) ergaben (1888), dass der Diffusionskoeffizient k mit der Zunahme des Gehalts n an Wasser folgendermassen abnimmt, wenn die Zusammensetzung der Lösung bei 0° $HCl + nH^2O$ ist:

n =	5	6,9	9,8	14	27,1	129.5
k =	2,31	2,08	1,86	1,67	1,52	1,39.

Ausserdem stellte es sich heraus, dass starke Lösungen in schwache schneller diffundiren, als in Wasser.

mit S) ergibt eine vollständige Uebereinstimmung der Parabeln mit den gefundenen Mittelwerthen. Auf die Nothwendigkeit der Annahme zweier Parabeln weist schon der Umstand hin, dass die Zunahme des spezifischen Gewichtes mit dem Anwachsen des Procentgehaltes (oder der Differentialquotient $^{ds}/_{dp}$) bei 25 pCt. das Maximum erreicht [39]). Es ist z. B., nach den Versuchsdaten, zwischen 0 und 10 pCt. in den Werthen von s die mittlere Differenz, die einem Procent entspricht, = 49,8, zwischen 20 und 30 pCt = 52,1 und zwischen 30 und 40 pCt. = 47,5. Die den Uebergang bildende Lösung $HCl6H^2O$ unterscheidet sich noch dadurch, dass die von der Temperatur bedingte Veränderung ihres spezifischen Gewichtes eine konstante Grösse ist, so dass dieser Lösung das spezifische Gewicht 11352,7 (1 — 0,000447 t) entspricht, wo 0,000447 der Ausdehnungs-Modulus der Lösung ist [40]). Für sehr schwache Lösungen, ebenso wie für Wasser, wird die Veränderung für 1° (oder der Differentialquotient $^{ds}/_{dp}$) mit der Zunahme der Temperatur *grösser*; es verändern sich z. B. die Differenzen S_0 — S_{15} und

---

39) Unter der Voraussetzung, dass das Maximum des Differentialquotienten mit der Formel $HCl6H^2O$ zusammenfalle, kann man annehmen, dass das spezifische Gewicht durch eine Parabel dritter Ordnung ausgedrückt werde; aber diese Voraussetzung führt zu keinem mit der Wirklichkeit übereinstimmenden Ausdrucke, weder im vorliegenden Falle, noch auch in den Fällen (bei den Lösungen des Alkohols und der Schwefelsäure), in denen die spezifische Gewichte mit grosser Genauigkeit bestimmt sind (vergl. mein S. 75 citirtes. Werk).

40) Da beim Wasser der Ausdehnungsmodulus (oder die Grösse k in dem Ausdrucke $S_t = S_0 - kS_0t$ oder $V_t = \frac{1}{1-kt}$, für welche bei ungleichmässiger Aenderung des spezifischen Gewichtes $\frac{ds}{dtS_0}$ gesetzt werden muss) bei 48° den Werth 0,000447 erreicht, so liesse sich annehmen, dass bei 48° allen Chlorwasserstofflösungen derselbe Ausdehnungsmodulus zukomme, was aber in Wirklichkeit nicht der Fall ist. Bei niedriger und gewöhnlicher Temperatur ist der Ausdehnungsmodulus der wässrigen Lösungen grösser, als der des Wassers und zwar desto grösser, je grösser der Gehalt an gelöster Substanz ist (daher sinkt infolge des Lösens die Temperatur der grössten Dichte, wenn der Modulus = 0 wird). Beim Wasser nimmt der Ausdehnungsmodulus $\left(-\frac{ds}{dtS_0}\right)$ mit der Temperatur rasch zu, bei Lösungen dagegen langsamer (oder er nimmt sogar ab, wie bei H^2SO^4 oder rauchender Salzsäure). daher fällt bei einer bestimmten Temperatur t der Modulus der Lösungen mit dem des Wassers zusammen. Diese Temperatur kann man als «charakteristisch» bezeichnen. Für Lösungen von NaCl liegt sie ungefähr bei 58°, für LiCl bei 30°, für KNO^3 bei 80°, und für schwache Lösungen von H^2SO^4 bei 68°. Um ein Beispiel zu geben seien hier die Ausdehnungsmoduli (mit 10000 multiplizirt) für die Lösungen von NaCl angegeben:

	0°	20°	50°	60°	80°	100°
Wasser	—0,65	2,07	3,64	5,11	6,25	7,09
10% NaCl	2,3	3,4	4,3	5,0	5,7	6,3
20» »	3,6	4,0	4,5	5,0	5,4	5,8

$S_{15} - S_{30}$ (d. h. die Differenzen der spezifischen Gewichte bei 0°, 15° und 30°) folgendermaassen [41]):

$p =$	0	5	10	15	20
$S_0 - S_{15} =$	7,1	23	38	52	64
$S_{15} - S_{30} =$	33,9	42	50	59	67

Für stärkere Lösungen, die mehr HCl, als $HCl6H^2O$ enthalten, werden diese Koëffizienten mit der Zunahme der Temperatur *geringer*, für die 30 pCt. HCl enthaltende Lösung z. B. beträgt die Differenz bei $S_0 - S_{15} = 88$ und bei $S_{15} - S_{30} = 87$ (nach den Daten von Marignac); für die Lösung $HCl6H^2O$ sind diese Differenzen konstant $= 76$.

Auf Grund der angeführten Thatsachen muss folglich angenommen werden, dass der Chlorwasserstoff mit Wasser zwei bestimmte Verbindungen oder Hydrate bildet, nämlich: $HCl2H^2O$ und $HCl6H^2O$. Beide Hydrate dissoziiren sehr leicht, wenn sie sich im flüssigen Zustande befinden, und zersetzen sich vollständig, wenn sie in Dampf übergehen.

Die Chlorwasserstoff-Lösungen besitzen alle *Eigenschaften energischer Säuren*, denn nicht nur röthen sie blaue Pflanzenfarbstoffe, verdrängen aus kohlensauren Salzen das Kohlensäuregas u. s. w., sondern sie sättigen vollständig selbst solche energische Basen, wie Kali, Kalk und andere. Trockner Chlorwasserstoff wirkt übrigens auf Pflanzenfarbstoffe nicht ein und viele der doppelten Umsetzungen, welche in Gegenwart von Wasser leicht vor sich gehen, werden durch ihn nicht hervorgerufen. Es erklärt sich dies durch den elastisch-gasförmigen Zustand des Chlorwasserstoffes. Glühendes Eisen, Zink, Natrium und andere Metalle wirken auf das Chlorwasserstoffgas ein, indem sie den Wasserstoff verdrängen, welcher dann die Hälfte des Volums des zur Verwendung gelangten Chlorwasserstoffes einnimmt. Dieses Verhalten lässt sich auch zur Bestimmung der Zusammensetzung dieses Gases benutzen. Chlorwasserstoff, der infolge seiner Vereinigung mit Wasser in den flüssigen und gebundenen Zustand übergangen ist und hierbei seine Elastizität sowie eine bedeutende Wärmemenge eingebüsst hat, wirkt wie eine Säure und zeigt, in Bezug auf Energie und viele andere Eigenschaften, grosse Aehnlichkeit mit der Salpetersäure [42]).

41) Dir angeführten Zahlen können direkt zur Bestimmung der durch die Temperatur bedingten Aenderungen des spezifischen Gewichtes der Salzsäurelösungen dienen, weil man die Gleichung $S_t = S_0 - t(A+Bt)$ annehmen kann. Weiss man z. B. dass das spezifische Gewicht einer 10 procentigen HCl Lösung bei 15°=10492 ist, so wird dieselbe bei t°=10530—t(2,13+0,027t) sein. Hieraus werden auch die Werthe des Ausdehnungsmodulus bestimmt (vergl. Anm. 40).

42) Beide Säuren entwickeln z. B. mit Basen in schwachen Lösungen fast ein und dieselbe Wärmemenge (Kap. 3. Anm. 53); zur Schwefelsäure zeigen sie ein und dasselbe Verhalten; beide geben rauchende Lösungen und bilden Hydrate und



Letztere wirkt jedoch sehr oft oxydirend, da sie Sauerstoff enthält, der sich leicht ausscheidet, — eine Eigenschaft, die der Salzsäure nicht zukommt. Der Wasserstoff des Chlorwasserstoffs wird durch die meisten Metalle verdrängt (selbst durch solche, wie Kupfer z. B., welche keinen H aus H^2SO^4 ausscheiden, sondern diese Säure unter Bildung von SO^2 zersetzen). Es wirken z. B. Zink, selbst Kupfer und Zinn unter Entwickelung von Wasserstoff ein. Nur wenige Metalle, z. B. Gold, Platin werden vom Chlorwasserstoff nicht angegriffen. Blei zeigt in kompakter Masse nur aus dem Grunde eine schwache Einwirkung, weil das entstehende Chlorblei unlöslich ist und daher das Metall vor dem weiteren Einwirken des Chlorwasserstoffes schützt. Auf dieselbe Weise erklärt sich die geringe Wirkung auf Silber und Quecksilber, denn die beiden Chlorverbindungen AgCl und HgCl sind in Wasser unlöslich.

Chlormetalle (Chloride) bilden sich nicht nur beim Einwirken von HCl auf Metalle, sondern auch nach verschiedenen anderen Methoden, z. B. beim Einwirken von Chlorwasserstoff auf kohlensaure Salze, Oxyde und Hydroxyde, desgleichen auch beim Einwirken von Chlor auf Metalle und einige Verbindungen derselben. Die Chlormetalle besitzen die Zusammensetzung: MCl, z. B. NaCl, KCl, AgCl, HgCl, wenn je ein Atom des Metalls je ein Wasserstoffatom ersetzt, oder wenn das betreffende Metall einatomig oder einwerthig ist. Zweiwerthige Metalle bilden Chloride von der Zusammensetzung MCl^2, z. B. $CaCl^2$, $CuCl^2$, $PbCl^2$, $HgCl^2$, $FeCl^2$, $MnCl^2$. Wieder anderen Chloriden kommen z. B. die Formeln $AlCl^3$, Fe^2Cl^6, $PtCl^4$ zu. Wie bereits aus den angeführten Beispielen zu ersehen war, geben viele Metalle mit Chlor, ebenso wie mit Sauerstoff, mehrere Verbindungen. Von den entsprechenden Oxyden unterscheiden sich die Chlormetalle dadurch, dass sie Cl^2 an Stelle von O enthalten, wie es das Substitutions-Gesetz erfordert, da der Sauerstoff OH^2 bildet und folglich zweiwerthig ist, während das Chlor ClH gibt und folglich einatomig oder einwerthig ist. Dem Eisenoxydul FeO z. B. entspricht das Eisenchlorür $FeCl^2$, dem Eisenoxyd Fe^2O^3 das Eisenchlorid Fe^2Cl^6, was sich auch schon aus der Bildung dieser Verbindungen ergibt, denn das Eisenchlorür z. B. entsteht beim Einwirken von HCl auf Eisenoxydul oder auf dessen kohlensaures Salz. Die Einwirkung von HCl auf basische Oxyde MO oder überhaupt auf M^nO^m besteht, wie auch die Einwirkung anderer Säuren, in einer doppelten Umsetzung: es bilden sich Wasser mH^2O und Chlormetall M^nCl^{2m}. In derselben Weise wirkt HCl auch auf basische Hydrate: $M^n(OH)^{2m} + 2mHCl = 2mH^2O + M^nCl^{2m}$ und auf kohlensaure Salze, z. B.: $Na^2CO^3 + 2HCl = 2NaCl + H^2O + CO^2$. Dem HCl kommen folglich

---

konstant siedende Lösungen; beide verändern (bei der Zusammensetzung $HCl6H^2O$ und HNO^35H^2O) die Richtung der Kurve für ds/dp u. s. w.

alle typischen Eigenschaften einer Säure und den daraus entstehenden Metallchloriden die von Salzen zu. Die Säuren und Salze, welche wie HCl und $M^{\prime\prime}Cl^{2m}$ keinen Sauerstoff enthalten, nennt man *Haloïdsäuren* und Haloïdsalze. Der HCl ist eine Haloïdsäure, das NaCl ein Haloïdsalz und das Chlor ein Halogen oder Salzbildner. Einige Metallchloride höherer Verbindungsstufen scheiden beim Erwärmen Chlor aus, das Chlorid $CuCl^2$ z. B. geht hierbei in CuCl über. Die Fähigkeit des HCl mit Basen z. B. mit MO Chlormetalle MCl^2 und Wasser zu bilden, findet bei hohen Temperaturen eine Grenze durch das Eintreten der umgekehrten Reaktion: $MCl^2 + H^2O = MO + 2HCl$. Je stärker die basischen Eigenschaften der Base MO hervortreten, desto schwächer ist diese umgekehrte Reaktion; dieselbe erfolgt aber leicht beim Erwärmen der Chloride schwacher Basen, z. B. Al^2O^3, MgO und anderer. Daher erhielt Deville die Oxyde Fe^2O^3, SnO^2 und ähnliche, als er sie in einem langsamen Strome von HCl bis zur Rothgluth erhitzte, in Krystallen: es bildeten sich zuerst Fe^2Cl^6 und $SnCl^4$, die sich aber durch das entstehende Wasser wieder zersetzten, wobei die Krystalle entstanden. Metallchloride, welche den Hyperoxyden entsprechen, sind entweder unbekannt oder dieselben scheiden, wenn sie existiren, leicht ihr Chlor aus. Es gibt z. B. keine dem BaO^2 entsprechende Verbindung $BaCl^4$.

Im Allgemeinem haben die Metallchloride das Aussehen von Salzen, ebenso wie das sie repräsentirende Kochsalz; sie sind leicht schmelzbar, leichter als die Oxyde und viele andere Salze (CaO z. B. ist unschmelzbar, während $CaCl^2$ leicht schmilzt). Beim Erhitzen erweisen sich viele Chloride beständiger, als die Oxyde, manche gehen sogar in Dampf über; leicht flüchtig ist das Chlorid des Quecksilbers, das Sublimat $HgCl^2$, während das Oxyd HgO sich beim Erhitzen zersetzt. Das Chlorsilber AgCl ist leicht schmelzbar und schwer zersetzlich, während das Oxyd Ag^2O leicht zersetzt wird. Die meisten Metallchloride lösen sich in Wasser, wenig löslich sind nur AgCl, CuCl, HgCl und $PbCl^2$; diese Chloride sind daher leicht als Niederschläge erhältlich, wenn man die Lösungen der Salze ihrer Metalle mit der Lösung irgend eines Chlormetalles oder selbst von Chlorwasserstoff vermischt. Das in einem Haloïdsalze enthaltene Metall lässt sich öfters durch ein anderes Metall und selbst durch Wasserstoff ersetzen, ebenso wie das Metall eines Oxydes. Durch Kupfer wird z. B. aus einer Lösung von Quecksilberchlorid das Quecksilber verdrängt: $HgCl^2 + Cu = CuCl^2$ e$+$ Hg. Beim Erhitzen von Chlorsilber in Wasserstoff verdrängt letzterer das Silber: $2AgCl + H^2 = Ag^2 + 2HCl$. In allen diesen und in einer ganzen Reihe ähnlicher Reaktionen haben wir typische Formen doppelter Umsetzungen von Salzen vor uns. Das Maass der Zersetzung und die Bedingungen, unter denen dieselben

in der einen oder anderen Richtung verlaufen (indem z. B. aus Metall + Säure = Wasserstoff + Salz oder umgekehrt entstehen) werden durch die Eigenschaften der auf einander wirkenden und entstehenden Verbindungen, durch die Temperatur u. s. w. bestimmt, wie bei der Beschreibung des Chlornatriums auseinander gesetzt wurde und noch weiter entwickelt werden soll.

Die Fähigkeit des Chlorwasserstoffs mit basischen Oxyden und deren Hydraten in doppelte Umsetzungen einzugehen, hängt nur von seinen sauren Eigenschaften ab, welche es auch bedingen, dass er mit Säuren und Säureanhydriden nur selten in Reaktion tritt. Eine solche Reaktion ist z. B. die Vereinigung des Chlorwasserstoffs mit dem Schwefelsäureanhydride zu der Verbindung SO^3HCl; auch auf einige Säuren wirkt der Chlorwasserstoff ein, indem er dem Sauerstoff derselben seinen Wasserstoff abgibt und freies Chlor ausscheidet (vergl. das folgende Kap.).

Der Chlorwasserstoff HCl gehört, wie schon aus der Zusammensetzung seiner Molekel hervorgeht, zu den einbasischen Säuren und bildet daher keine sauren Salze (wie z. B. $NaHSO^4$ oder $NaHCO^3$). Dennoch besitzen viele Chlormetalle, die aus schwachen Basen entstanden sind, die Fähigkeit sich mit *Chlorwasserstoff zu verbinden*, analog der Fähigkeit, sich mit H^2O oder NH^3 zu verbinden und der Fähigkeit, Doppelsalze zu geben. Längst bekannt waren die Verbindungen von HCl mit $AuCl^3$, $PtCl^4$, $SbCl^3$ und anderen Metallchloriden, welche sehr schwachen Basen entsprechen. Erst später zeigten Berthelot, Engel und andere, dass diese Fähigkeit des HCl, sich mit M^nCl^m zu verbinden, viel öfter auftritt, als früher angenommen wurde. Leitet man z. B. trocknen HCl durch eine Lösung von Chlorzink (die aber einen Ueberschuss dieses Salzes enthalten muss), so bildet sich in der Kälte (bei 0°) die Verbindung $HClZnCl^22H^2O$ und bei gewöhnlicher Temperatur $HCl2ZnCl^2H^2O$, was analog der bei niedriger Temperatur vor sich gehenden Bildung von $ZnCl^23H^2O$ ist (Engel 1886). Aehnliche Verbindungen sind mit $CdCl^2$, $CuCl^2$, $HgCl^2$, $CuSO^4$, Fe^2Cl^6 und anderen Salzen erhalten worden (Berthelot, Ditte, Tschelzow, Latschinow). Diese Verbindungen mit HCl sind gewöhnlich in Wasser löslicher, als die Chlormetalle selbst. Durch HCl wird also die Löslichkeit von Chlormetallen, die energischen Basen entsprechen (z. B. NaCl, $BaCl^2$) verringert; dagegen wird dieselbe vergrössert, wenn Chlormetalle vorliegen, die schwachen Basen entsprechen (z. B $CdCl^2$, Fe^2Cl^6 und andere). Das in Wasser unlösliche Chlorsilber löst sich in Salzsäure. Der Chlorwasserstoff verbindet sich auch mit einigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten (z. B. mit Terpentinöl zu $C^{10}H^{16}2HCl$). Zu diesen Additionsprodukten gehört der *Salmiak* [43]),

43) Wenn ein ungesättigter Kohlenwasserstoff oder überhaupt eine ungesättigte Verbindung sich mit Molekeln wie Cl^2, HCl, SO^3, H^2SO^4 und ähnlichen verbindet, so

Chlorammonium oder *Chlorwasserstoffammoniak* $NH^4Cl = NH^3HCl$. Beim Vermischen von trocknem HCl mit trocknem NH^3 bildet sich sofort die starre Verbindung derselben, die gleiche Volume dieser beiden Gase enthält. Auch beim Vermischen der Lösungen dieser Gase entsteht der Salmiak, der sich auch aus HCl und kohlensaurem Ammon bildet. Es ist dies auch die in der Praxis gewöhnlich angewandte Methode zur Darstellung des Salmiaks [44]). Das spezifische Gewicht des Salzes ist 1,55. Wir sahen bereits (S. 283) dass der Salmiak, ebenso wie andere Ammoniaksalze, sich leicht zersetzen lässt, z. B. durch Erwärmen mit Alkalien, und theilweise auch schon durch Kochen seiner Lösung. Bei erhöhter Temperatur kann sich aber das Ammoniak unter Bildung von Wasserstoff zersetzen, wobei es dann die Fähigkeit besitzt, wie ein Reduktionsmittel zu

---

lässt sich die Ursache einer solchen Reaktion folgendermaassen veranschaulichen. Wenn der Stickstoff ausser dem Typus NX^3, zu welchem das Ammoniak NH^3 gehört, noch Vebindungen vom Typus NX^5 bildet, z. B. $NO^2(OH)$, so ist auch die Bildung der Ammoniumsalze in diesem Sinne zu verstehen: NH^3 bildet NH^4Cl, weil NX^3 die Fähigkeit zukommt NX^5 zu bilden. Da aber gesättigte Verbindungen, wie z. B. SO^3H^2O, NaCl und ähnliche sich gleichfalls verbinden können, selbst unter einander, so kann auch dem HCl nicht die Fähigkeit, Verbindungen einzugehen abgesprochen werden. SO^3 verbindet sich mit H^2O, desgleicben auch mit HCl und mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Es lässt sich hier keine Grenze ziehen, wie es noch vor kurzem versucht wurde, indem man atomistische Verbindungen von molekularen unterschied und z. B. annahm, dass PCl^3 eine atomistische nnd PCl^5 eine molekulare Verbinbindung sei, nur weil letztere leicht in die Molekeln PCl^3 und Cl^2 zerfällt.

44) Den Salmiak gewinnt man aus kohlensaurem Ammonium, das bei der trocknen Destillation von Stickstoffverbindungen erhalten wird, wenn die dabei entstehende wässrige Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt wird (vergl. Kap. 6). Man erhält zuerst eine Salmiaklösung, die man eindampft; die hierbei im Rückstande verbleibende Masse, der verschiedene andere Produkte der trocknen Destillation, namentlich harzige Produkte beigemengt sind, wird zur Reinigung des Salmiaks gewöhnlich der Sublimation unterworfen. Man benutzt hierzu gusseiserne oder thönerne Schalen, auf welche Hauben von demselben Material mittelst Lehm aufgekittet werden. In dem oberen Theile oder der Haube solcher Apparate wird immer eine niedrigere Temperatur herrschen, als in dem unteren, der unmittelbar erwärmt wird. Beim Erhitzen sublimirt der Salmiak und setzt sich an den kälteren Theilen des Apparates an. Auf diese Weise erhält man den Salmiak, von vielen seiner Beimengungen gereinigt, in krystallischen Krusten von mehreren Centimetern Dicke; in dieser Form wird er auch meistens in den Handel gebracht.

Um den sehr lehrreichen Versuch der Bildung von festem Salmiak aus den Gasen NH^3 und HCl bequem zu demonstriren, kann man folgendermassen verfahren: man füllt mit NH^3 eine dünnwandige Röhre, die man mit einem Korke verschliesst und in einen dickwandigen Cylinder bringt, in welchen man einen schnellen Strom von HCl einleitet. Darauf verschliesst man auch das dickwandige Rohr und zerschlägt das darin befindliche dünnwandige durch starkes Schütteln. Der Salmiak erscheint hierbei in weissen Flocken. Ein mit rauchender Salzsäure benetzter Glasstab (oder Papier) gibt, wenn er in die Nähe einer mit starkem NH^3 gefüllte Flasche gebracht wird, gleichfalls eine deutlich bemerkbare Wolke von Salmiak.

wirken, z. B. auf Metalloxyde. In seinen anderen Eigenschaften und Reaktionen erinnert der Salmiak, namentlich wenn er gelöst ist, vollkommen an Kochsalz. Mit $AgNO^3$ z. B. bildet er einen Niederschlag von AgCl, mit H^2SO^4 Salzsäure und schwefelsaures Ammon und mit einigen Chlormetallen und an deren Salzen verbindet er sich zu Doppelsalzen [45]).

Elftes Kapitel.

Die Halogene: Chlor, Brom, Jod und Fluor.

Der Chlorwasserstoff gehört, ebenso wie das Wasser, zu den beständigsten Substanzen und dennoch zersetzt er sich nicht nur beim Einwirken des galvanischen Stromes, sondern auch bei starkem Erhitzen [1]). Deville zeigte, dass diese Zersetzung schon bei 1300° beginnt, denn beim Durchleiten von Chlorwasserstoff durch eine bis auf diese Temperatur erhitzte Röhre, in welcher sich eine andere, mit Silberamalgam bedeckte Röhre befand, die abgekühlt war (vergl. Seite 428), wurde Chlor absorbirt und es trat freier Wasserstoff auf. V. Meyer und Langer beobachteten (1885) die Zersetzung des Chlorwasserstoffs in einem Gefäss aus Platin, durch dessen Wandungen freier Wasserstoff diffundiren konnte (S. 161), infolge dessen der Volum des Gases abnahm, während im Gefäss (mit unzersetztem HCl, der mit Stickstoff gemischt war) freies Chlor zurückblieb, das aus KJ Jod ausschied [2]). Die gewöhnliche Me-

---

45) Die Löslichkeit des Salmiaks in 100 Thl. Wasser beträgt (nach Alluard):

0°	10°	20°	30°	40°	60°	80°	100°	110°
28,40	32,48	37,28	41,72	46	55	64	73	77

Eine gesättigte Lösung siedet bei 115,8°. Das spezifische Gewicht von Salmiaklösungen bei 15°/4° (Wasser bei 4° = 10000) ergibt sich aus der Gleichung $S = 9991,6 + 31,26p - 0,085p^2$, in welcher p die Gewichtsmenge von NH^4Cl in 100 Gew. Th. der Lösung angibt. Bei der Mehrzahl der Salze nimmt der Differentialquotient ds dp mit dem Anwachsen von p zu, hier dagegen ab. Bei den Ammoniumsalzen ist (zum Unterschiede von den Salzen von KHO und NaHO) das Volum der Lösung des Ammoniaks plus das der Säure grösser als das Volum der entstehenden Salzlösung. Beim Lösen von *festem* Salmiak in Wasser erfolgt keine Ausdehnung, sondern Kontraktion. Zu bemerken ist noch, dass Salmiaklösungen eine saure Reaktion besitzen, selbst dann, wenn der Salmiak sorgfältig mit destillirten Wasser ausgewaschen wird (wie es z. B. Stscherbakow ausführte).

1) In Amerika und auch bei uns (von Beketow) ist der Vorschlag gemacht worden, die Zersetzung des geschmolzenen NaCl beim Einwirken des galvanischen Stromes zur Darstellung von Chlor und Natrium zu benutzen. Eine konzentrirte HCl Lösung zersetzt sich beim Einwirken des galvanischen Stromes in gleiche Volume von Chlor und Wasserstoff

2) Um bei so hoher Temperatur arbeiten zu können (bei der das beste Porzellan zu schmelzen anfängt) benutzten V. Meyer und Langer die dichte, graphitähn-

thode zur Darstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff besteht im Entziehen des Wasserstoffs des letzteren durch Oxydationsmittel.

Die sauren Eigenschaften des Chlorwasserstoffs und der Salzsäure waren bereits bekannt, als Lavoisier die Bildung der Säuren bei der Vereinigung von Wasser mit den Oxyden der Metalloide entdeckte, woraus geschlossen werden konnte, dass auch die Salzsäure sich durch die Vereinigung von Wasser mit dem Oxyde eines besonderen Elementes bilden müsse. Als daher Scheele das Chlor beim Einwirken von Salzsäure auf Manganhyperoxyd erhielt, so sah er es für die Säure an, die in dem Kochsalz enthalten sein musste, und als bekannt wurde, dass das Chlor mit Wasserstoff Salzsäure bildet, so glaubten Lavoisier und Berthollet, dass es eine Verbindung von Sauerstoff mit dem Anhydride der Salzsäure sei. Sie setzten voraus, dass im Chlorwasserstoffe Wasser und das Oxyd eines besonderen Radikals enthalten seien und dass das Chlor die höhere Oxydationsstufe dieses Radikals (murias, von der lateinischen Bezeichnung der Salzsäure «acidum muriaticum») sei. Erst nachdem im Jahre 1811 Gay-Lussac und Thénard in Frankreich und Davy in England die Ueberzeugung gewonnen hatten, dass die von Scheele erhaltene Substanz keinen Sauerstoff enthalte, dass sie unter keinen Bedingungen mit Wasserstoff Wasser bilde und dass auch der Chlorwasserstoff kein Wasser enthalte, erklärten sie das Chlor für ein Element. Sie nannten dasselbe Chlor vom griechischen Worte χλωρός grüngelb, da das Chlorgas eine sofort in die Augen fallende grüngelbe Färbung zeigt.

Zur Darstellung von Chlor benutzt man gewöhnlich den Chlorwasserstoff, und zwar in wässriger Lösung, d. h. Salzsäure, welcher zu diesem Zwecke der Wasserstoff entzogen werden muss. Dieses bewirken fast alle Oxydationsmittel, namentlich solche, die beim Erhitzen ihren Sauerstoff ausscheiden, z. B. Manganhyperoxyd, Berthollet'sches Salz, Chromsäure und andere (ausser den Basen, welche wie HgO und Ag^2O mit HCl Salze bilden können). Die stattfindende Zersetzung besteht darin, dass der Sauerstoff des oxydirenden Stoffes aus 2HCl das Chlor verdrängt und Wasser H^2O bildet oder den Wasserstoff entzieht und das Chlor frei macht: $2HCl + O$ (aus dem Oxydationsmittel) $= H^2O + Cl^2$. Sogar die Salpetersäure vermag theilweise diese Zersetzung zu bewirken; doch ist die Reaktion dabei verwickelter, wie wir später sehen werden, und daher zur Darstellung des Chlors ungeeignet. Man benutzt solche oxydirende Substanzen, welche mit HCl keine anderen flüchtigen Produkte bilden. Es sind das die folgenden: Berthollet'sches Salz, doppeltchromsaures Kalium, übermangansaures Kalium, Man-

liche Kohle der Gasretorten und ein starkes Gebläse. Gemessen wurde die Temperatur nach dem Stickstoff-Volum in einem Platingefässe, durch welches der sich beim Erhitzen nicht verändernde Stickstoff nicht durchdringt.



ganhyperoxyd und andere. In den Laboratorien, sowol wie in den Fabriken, benutzt man gewöhnlich das zuletzt genannte Hyperoxyd. Den hierbei vor sich gehenden chemischen Prozess kann man sich in der Weise vorstellen, dass zwischen 4HCl und MnO^2 eine Substitution vor sich geht, dass also das Mangan an die Stelle der vier Wasserstoffatome tritt oder dass das Chlor und der Sauerstoff ihre Plätze austauschen, wobei $2H^2O$ und $MnCl^4$ entstehen [3]). Die entstehende Chlorverbindung ist sehr unbeständig und zerfällt sogleich in Chlor, welches als Gas entweicht, und in eine niedere, weniger Chlor enthaltende Verbindung, die im Apparat, in welchem das Gemisch erwärmt wird, zurückbleibt: $MnCl^4 = MnCl^2 + Cl^2$. Damit die Salzsäure auf das Manganhyperoxyd einwirke, ist eine Wärme von circa 100° erforderlich. Im Laboratorium benutzt man zur *Dar-*

---

3) Diese Auffassungsweise scheint am natürlichsten zu sein, obgleich man die Zersetzung gewöhnlich in der Weise erklärt, dass man annimmt, das Chlor bilde mit dem Mangan nur eine Verbindungsstufe $MnCl^2$ und die Reaktion verlaufe auf folgende Weise:

$$MnO^2 + 4HCl = MnCl^2 + 2H^2O + Cl^2,$$

also gleichsam voraussetzt, dass das MnO^2 in MnO und O zerfalle, wobei beide, sowol das Manganoxydul, als auch der Sauerstoff, auf den Chlorwasserstoff einwirken; ersteres gibt als Base die Reaktion $MnO + HCl = MnCl^2 + H^2O$, wobei gleichzeitig $H^2O + Cl^2$ aus $2HCl + O$ entsteht. Die Reaktion erfolgt hier im Entstehungszustande; ein Gemisch von Sauerstoff mit Chlorwasserstoff entwickelt beim Glühen Chlor.

Alle Oxydationsstufen des Mangans (Mn^2O^3, MnO^2, MnO^3, Mn^2O^7), mit Ausnahme des Oxyduls, geben mit Chlorwasserstoff Chlor, weil von allen Chlorverbindungen des Mangans nur das Manganchlorür $MnCl^2$ ein beständiger Körper ist, während die übrigen sich leicht unter Entwickelung von Chlor zersetzen. Die Wechselwirkungen zwischen Chlorwasserstoff und sauerstoffreichen Salzen erklären sich nach dem Vorhergehenden ebenso einfach durch doppelte Umsetzungen und die Unbeständigkeit der höheren Chlorverbindungen. Aus dem Kaliumbichromate $K^2Cr^2O^7$ z. B. könnte sich die Verbindung $K^2Cr^2Cl^{14}$ bilden; dieselbe ist aber unbekannt, und zerfällt wahrscheinlich, wenn sie sich wirklich bilden sollte, sofort in Chlor 6Cl, Kaliumchlorid 2KCl und Chromchlorid Cr^2Cl^6. Wir treffen hier also auf die folgenden zwei Umstände: 1) die Ersetzung von Sauerstoff durch Chlor und 2) die Unbeständigkeit einiger Chlorverbindungen, deren entsprechende Sauerstoffverbindungen existiren. Diese beiden Umstände sind für das Verständniss des Verhaltens solcher Elemente wie Chlor und Sauerstoff von ausserordentlicher Wichtigkeit. Da nach dem Substitutionsgesetze beim Ersetzen von Sauerstoff durch Chlor Cl^2 an die Stelle von O treten, so müssen die Chlorverbindungen eine grössere Anzahl von Atomen enthalten, als die entsprechenden Sauerstoffverbindungen. Daher ist es nicht zu verwundern, dass manche der ersteren nicht existenzfähig oder, wenn sie entstehen, sehr unbeständig sind. Ausserdem ist ein Chloratom schwerer, als ein Sauerstoffatom, und auf ein sich mit ihm verbindendes Element käme daher eine grössere Chlor-Masse, wenn in einem höheren Oxyde aller Sauerstoff durch Chlor ersetzt würde. Darin liegt die Ursache, dass nicht einer jeden Sauerstoffverbindung eine äquivalente Verbindung des Chlors entspricht. Viele Chlorverbindungen zersetzen sich schon sogleich bei ihrer Bildung unter Ausscheiden von Chlor. Letzteres entwickelt sich z. B. beim Einwirken von Chlorwasserstoff auf Verbindungen, die viel Sauerstoff enthalten. Es weist dieses auf die Existenz von Chlorverbindungen, welche ebenso Chlor ausscheiden, wie die Hyperoxyde Sauerstoff. Von solchen Ver-

stellung von Chlor Manganhyperoxyd, das man entweder mit Salzsäure oder mit einem Gemisch von Kochsalz und Schwefelsäure [4]) in einem Kolben auf dem Wasserbade erwärmt. Das entweichende Chlor lässt man durch Wasser streichen, um HCl zurückzuhalten. Ohne Erwärmung erhält man Chlor beim Einwirken von Salzsäure auf Bleichkalk: $CaCl^2O^2 + 4HCl = CaCl^2 + 2H^2O + 2Cl^2$, eine Reaktion, die gleichfalls zur Darstellung von Chlor angewandt wird [5]). Ueber Quecksilber lässt sich das Chlor nicht auffangen, weil es sich

bindungen ist in der That eine bedeutende Anzahl bekannt. Zu denselben gehört z. B. das Antimonpentachlorid $SbCl^5$, das beim Erwärmen in Chlor und Antimontrichlorid zerfällt. Das Kupferdichlorid $CuCl^2$, das dem Kupferoxyde entspricht, scheidet beim Erwärmen die Hälfte seines Chlores aus, ganz analog dem Ausscheiden der halben Sauerstoffmenge aus dem Baryumhyperoxyde. Dieses Verhalten des Kupferchlorids lässt sich sogar zur Darstellung von Chlor und Kupferchlorür CuCl benutzen. Das weisse Kupferchlorür absorbirt hierbei aus der Luft Sauerstoff und geht in die grüne Verbindung von der Zusammensetzung Cu^2Cl^2O über. Letztere gibt mit Chlorwasserstoff Wasser und Kupferchlorid: $Cu^2Cl^2O^2 + 2HCl = H^2O + 2CuCl^2$. Das entstehende Chlorid kann man trocknen und dann wieder zum Entwickeln von Chlor benutzen. In wässriger Lösung und bei Zimmertemperatur ist aber die Verbindung $CuCl^2$, die beim Erwärmen zerfällt, beständig. Auf diesem Verhalten beruht die Methode von Deacon zur Darstellung des Chlors aus Salzsäure durch Einwirkung von Luft und Kupfersalz. Leitet man bei etwa 440° ein Gemisch von Luft und HCl über Thonkugeln, die mit der Lösung eines Kupfersalzes (eines Gemisches von $CuSO^4$ mit Na^2SO^4) getränkt sind, so bildet sich durch die doppelte Umsetzung des Kupfersalzes mit dem Chlorwasserstoff $CuCl^2$, das in CuCl und Cl zerfällt. Der Sauerstoff der Luft führt aber CuCl in die Verbindung Cu^2Cl^2O über, welche mit 2HCl wieder $CuCl^2$ bildet u. s. w.

Das Magnesiumchlorid, das aus dem Meerwasser (aus Karnallit und and.) gewonnen wird, kann zur Darstellung nicht nur von HCl, sondern auch von Chlor benutzt werden, weil sein basisches Salz (das Magnesiumoxychlorid) beim Erhitzen an der Luft in Magnesiumoxyd und Chlor zerfällt (Prozess Weldon-Pechiney).

4) Man erhitzt ein Gemisch von 3 Gewichtstheilen Manganhyperoxyd, 4 Th. Kochsalz (geschmolzenes, damit es nicht schäume) und 9 Th. Schwefelsäure, die man vorher mit 5 Th Wasser vermischt hat, in einem Salzbade, damit die Temperatur über 100° steige. In einem Chlorentwickelungs-Apparate wendet man Korken an, die vorher mit Paraffin getränkt sein müssen (um nicht vom Chlore angegriffen zu werden), und schwarzen, nicht vulkanisirten Kautschuk (gewöhnlicher, vulkanisirter Kautschuk enthält Schwefel und wird beim Einwirken von Chlor brüchig).

Die Reaktion, nach der das Chlor dargestellt wird, lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken: $MnO^2 + 2NaCl + 2H^2SO^4 = MnSO^4 + Na^2SO^4 + 2H^2O + Cl^2$. Mittelst MnO^2 ist das Chlor aus HCl zuerst von Scheele und aus NaCl zuerst von Berthollet dargestellt worden.

5) Damit die Einwirkung der Salzsäure auf den Bleichkalk nicht zu stürmisch verlaufe, muss die Säure tropfenweise zugesetzt werden (Mermet, Kämmerer). K. Winkler vermischt den Bleichkalk mit $^1/_4$ zerstossenen, gebrannten Gypses und formt aus dem angefeuchteten Gemische durch Pressen Würfel, die er bei Zimmertemperatur trocknen lässt. Solche Würfel lassen sich bequem in den Apparaten zur Darstellung von Wasserstoff und CO^2 anwenden, da man beim Einwirken von Salzsäure auf dieselben einen gleichmässigen Chlorstrom erhält.

Aus einem Gemisch von Kaliumbichromat und Salzsäure erhält man vollkommen sauerstofffreies Chlor (V. Meyer und Langer).

mit diesem Metalle ebenso wie mit vielen anderen direkt verbindet; in Wasser löst es sich, obgleich warmes und salzhaltiges Wasser nur wenig Chlor aufnimmt. Da das Chlor schwerer als Luft ist, so kann man es direkt in einem trocknen Gefässe aufsammeln, bis zu dessen Boden ein Glasrohr reicht, durch welches das Chlor eingeleitet wird. Dasselbe sammelt sich am Boden als dichtere Schicht, die allmählich die Luft aus dem Gefässe verdrängt, welchen Vorgang man an der Farbe des Chlorgases leicht verfolgen kann [6]).

Chlor ist ein gelblich grünes Gas von erstickendem, charakteristischem Geruch. Beim Erniedrigen der Temperatur auf -50^0 oder unter einem Drucke von 6 Atmosphären (bei 0^0) verdichtet es sich zu einer Flüssigkeit von grünlich gelber Farbe, deren Dichte 1,3 ist und die bei -34^0 siedet [7]). Die Dichte des gasförmigen Chlores ist ebenso wie das Atomgewicht 35,5 mal grösser, als die Dichte, resp. das Atomgewicht des Wasserstoffs; die Chlor-Molekel [8]) besteht folglich aus Cl^2. Bei 0^0 löst ein Volum

6) In den *Fabriken* benutzt man am vortheilhaftesten zur Darstellung des Chlors aus MnO^2 und HCl Ballons A (Fig. 110) aus hart gebranntem Steinzeug, in welche siebartig durchlöcherte Cylinder B aus Steinzeug oder Blei eingehängt sind. Das zerkleinerte, natürliche Manganhyperoxyd bringt man in diese Cylinder, auf welche dann der Deckel C aufgekittet wird. Eingekittet wird auch der Steinzeugstöpsel der Tubulatur D, welche zum Eingiessen der Salzsäure und zum Entfernen des Rückstandes dient. Das sich ausscheidende Chlor entweicht durch ein bleiernes Gasleitungsrohr, das in die zweite Tubulatur E eingestellt ist. Die Ballons befinden sich in einem Wasserbade, in welchem sie gleichmässig erwärmt werden können. Im Rückstande erhält man Manganchlorür. Zur sauren Lösung desselben setzt man nach dem Verfahren von Weldon Kalk zu, wobei durch doppelte Umsetzung Calciumchlorid und unlösliches Manganhydroxydul entstehen. Nach dem Absetzen des letzteren wird noch ein Ueberschuss von Kalk zugesetzt, damit das empirisch als vortheilhaftestes gefundene Verhältniss: $2MnCl^2 + CaO + xCaCl^2$ annähernd erreicht werde, und presst dann mittelst einer Pumpe Luft durch das Gemisch. Das farblose Manganoxydul absorbirt hierbei Sauerstoff und geht in eine braune Vebindung über, welche Maganhyperoxyd MnO^2 und Oxyd Mn^2O^3 enthält und beim Einwirken von Salzsäure wieder Chlor entwickelt, weil, wie gesagt (vergl. Anm. 3), nur das Chlorür $MnCl^2$ beständig ist. Auf diese Weise wird immer ein und dieselbe Manganmenge zur Darstellung des Chlors benutzt. Nach dem Kuhlmann'schen Verfahren setzt man das Maganoxydul dem Einwirken von Stickstoffoxyden und Luft aus, wodurch das salpetersaure Salz $Mn(NO^3)^2$ gewonnen wird, das beim Glühen wieder Stickstoffoxyde und Manganhyperoxyd gibt.

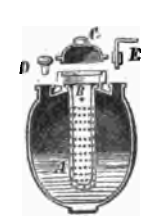


Fig. 110. Steinzeug-Ballon zur Entwickelung von Chlor in Fabriken 1/40.

7) Die Verflüssigung des Chlors bewirkten im Jahre 1823 Davy und Faraday, indem sie den einen Schenkel eines gebogenen Glasrohres (pag. 123), der das Krystallhydrat Cl^28H^2O enthielt, in warmes Wasser tauchten und den anderen Schenkel durch eine Kältemischung abkühlten. Melsens verflüssigte das Chlor mittelst ausgeglühter Holzkohle, welche die Fähigkeit besitzt, ein gleiches Volum dieses Gases aufzunehmen. Beim Erhitzen der mit trocknem Chlor gesättigten Kohle erhielt er in dem abgekühlten Theile des erwähnten Glasrohres gleichfalls flüssiges Chlor.

8) Da mit Zunahme des Molekulargewichts der Ausdehnungskoëffizient der Gase zunimmt (der für $H^2 = 0,367$, $CO^2 = 0,373$, $HBr = 0,386$ ist, Kap. 2 Anm. 26), so lässt

Wasser $1^1/_2$ Vol. Chlor, bei 10^0 gegen 3 Vol. und bei 50^0 wieder $1^1/_2$ Vol. [9]). Diese Lösung, welche man Chlorwasser nennt, wird verdünnt mit Wasser in der Medizin und im Laboratorium angewandt. Chlorwasser erhält man durch Einleiten von Chlor in Wasser; beim Einwirken des Lichtes zersetzt es sich und bildet Sauerstoff und HCl. Bei 0^0 gesättigtes Chlorwasser scheidet das Krystallhydrat $Cl^2 8H^2O$ aus, welches beim Erwärmen leicht in Chlor und Wasser zerfällt [10]).

---

sich voraussetzen, dass die Ausdehnung des Chlores bedeutender sein wird, als die der Luft und der sie zusammensetzenden Gase, wie dies auch durch die Beobachtungen von Ludwig (1868) bestätigt wird. Auf Grund ihrer Beobachtung, dass die Dichte des Chlors bei 1400° = 29 ist (wenn es sich ebenso wie der Stickstoff ausdehnt), machten V. Meyer und Langer (1885) die Voraussetzung, dass die Chlormolekeln bei dieser Temperatur theilweise in ihre Atome zerfallen. Es lässt sich aber auch annehmen, dass die beobachtete Abnahme der Dichte nur durch eine Zunahme des Ausdehnungskoëffizienten bedingt werde.

9) Die Untersuchung der Chlorlösungen (aus denen sich alles Chlor durch Kochen oder Durchleiten von Luft austreiben lässt) zeigt, dass die Löslichkeit dieses Gases in vieler Hinsicht eigenthümliche Verhältnisse aufweist. Nach Gay-Lussac und Pelouze nimmt die Löslichkeit von 0° bis zu 8° — 10° zu (bei 0° lösen sich $1^1/_2$ bis 2, bei 10° 3 bis $2^3/_4$ Volume Chlor in 100 Vol. Wasser). Es erklärt sich dies nicht durch das Zerfallen des Chlorhydrates bis 8° — 10°, sondern durch die Bildung desselben bei Temperaturen unter 9°. Nach Roscoe vergrössert sich die Löslichkeit des Chlors in Gegenwart von Wasserstoff selbst im Dunkeln. Nach Berthelot nimmt sie im Laufe der Zeit zu; Schönbein und andere nehmen an, dass das Chlor auf Wasser unter Bildung von HClO + HCl einwirke.

Zwischen Chlor, Wasserdampf (als Gas), Wasser, flüssigem Chlor, Eis und dem festen Krystallhydrate des Chlors muss augenscheinlich ein sehr komplizirtes Gleichgewichtsverhältniss herrschen. Eine Theorie solcher Gleichgewichtszustände wurde von Guldberg (1870) gegeben und von Bakhuis-Roozeboom (1887) weiter entwickelt. Ohne in Einzelheiten einzugehen, wird es hier genügen darauf hinzuweisen, dass es jetzt (nach der Wärmetheorie und nach direkten Beobachtungen von Ramsay und Young z. B.) zweifellos festgestellt ist, dass bei ein und derselben Temperatur Körper im festen und flüssigen Zustande eine verschiedene Dichte besitzen und dass bei Temperaturen zwischen —0°,24 und + 28°,7 (wenn gleichzeitig Hydrat und Lösung vorhanden sein können) Wasser in Gegenwart des Krystallhydrats eine andere Chlor-Menge löst, als wenn kein Krystallhydrat zugegen ist. (vergl. die folg. Anmerk. 10).

10) Nach den Daten von Faraday wurde dem Chlorhydrate die Zusammensetzung $Cl^2 10H^2O$ zugeschrieben. Bakhuis-Roozeboom bewies aber (1885), dass es weniger Wasser enthält: $Cl^2 8H^2O$. Zuerst erhält man feine, fast farblose Krystalle, welche allmählich (bei Temperaturen unter der kritischen 28°,7 oberhalb deren sie nicht existenzfähig sind) in grosse gelbe Krystalle übergehen (die den K^2CrO^4—Krystallen ähnlich sind); das spezifische Gewicht derselben ist 1,23. Das Chlorhydrat entsteht, wenn die Lösung mehr Chlor enthält, als sich unter dem der gegebenen Temperatur entsprechenden Dissoziationsdrucke lösen kann. In Gegenwart des Hydrates beträgt der Procentgehalt an Chlor: bei 0° = 0,5 bei 9° = 0,9, bei 20° = 1,82. Bei Temperaturen unter 9° wird die Löslichkeit (nach Gay-Lussac und Pelouze Anm. 9) durch die Bildung des Hydrates bedingt; bei höheren Temperaturen kann sich unter dem Atmosphärendruck kein Hydrat bilden und die Löslichkeit des Chlors nimmt wie die aller anderen Gase ab. Bildet sich kein Krystallhydrat, so folgt die Löslichkeit auch unter 9° derselben Regel (bei 6° lösen sich 1,07 und bei 9° 0,95 pCt. Chlor). Nach den Bestimmungen von Roozeboom ist die Dissoziationsspannung des Chlors, das durch das Hydrat ausgeschieden wird, bei 0° = 249, bei 4° = 398, bei 8° = 620,

Erwärmt man dieses Krystallhydrat in einem zugeschmolzenen Rohre bis auf 35°, so bilden sich zwei Schichten: eine untere, nur wenig Wasser enthaltende Chlorschicht und eine obere, die aus Wasser mit einer geringen Chlormenge besteht.

Mit *Wasserstoff* verbindet sich das Chlor unter Explosion, wenn ein Gemisch gleicher Raumtheile beider Gase der direkten Einwirkung der Sonnenstrahlen [11]) ausgesetzt wird, oder wenn es mit Platinschwamm oder einem glühenden Körper in Berührung kommt, oder wenn der elektrische Funke durchschlägt. Auch hier ist die Ursache der Explosion, ebenso wie beim Knallgase, die Entwickelung von Wärme und die plötzliche Ausdehnung des entstehenden Produktes. Zerstreutes Tageslicht wirkt auf das Gemisch von Chlor und Wasserstoff nur langsam ein [12]). Der bei dieser Reaktion ent-

---

bei 10° = 797, bei 14° = 1400 mm. Ein Theil des Krystallhydrates bleibt hierbei im festen Zustande. Bei 9°,6 erreicht die Dissoziationsspannung den Atmosphärendruck. Unter grösserem Drucke kann sich das Krystallhydrat auch bei Temperaturen über 9° bis zu 28°,7 bilden, wenn die Spannung des Hydrates gleich der des Chlores ist. Augenscheinlich hat man es in dem entstehenden Gleichgewichtszustande einerseits mit dem Falle eines komplizirten heterogenen Systems, andrerseits mit dem einer Lösung eines festen und gasförmigen Stoffes in Wasser zu thun.

Mit dem Chlorwasser und dem Krystallhydrate des Chlors muss man in Dunkeln oder in einem Raum mit dunklen Glasscheiben arbeiten, denn beim Einwirken des Lichtes scheidet sich Sauerstoff aus und man erhält HCl.

11) Die Entdeckung der chemischen Einwirkung des Lichtes auf ein Gemisch von Cl und H machten Gay-Lussac und Thénard (1809). Seitdem ist diese Einwirkung von Vielen, namentlich Draper, Bunsen und Roscoe untersucht worden. Wie das Sonnenlicht wirkt auch elektrisches Licht, ebenso auch das von brennendem Magnesium oder beim Verbrennen von CS^2 in NO entstehende und überhaupt jedes Licht, das phothographische Bilder hervorruft. Bei einer unter — 12° liegenden Temperatur hört aber die Wirkung des Lichtes anf, wenigstens erfolgt keine Explosion. Früher wurde angenommen, dass das Chlor, wenn es einmal dem Lichte ausgesetzt gewesen war, auch im Dunkeln mit dem Wasserstoff in Reaktion treten könne; dieses geschieht jedoch, wie sich herausgestellt hat, nur wenn das Chlor Feuchtigkeit enthält und wird durch die Bildung von Chloroxyd bedingt. Sind dem Gemische andere Gase oder selbst Chlor oder Wasserstoff beigemengt, so tritt eine bedeutend schwächere Explosion ein; um daher ein explosives Gemisch von Chlor und Wasserstoff zu erhalten, muss eine konzentrirte Lösung von HCl (vom spez. Gew. 1,15) durch den galvanischen Strom zersetzt werden; hierbei zersetzt sich kein Wasser und dem Chlor wird kein Sauerstoff beigemengt.

12) Die Menge des Chlors und Wasserstoffs, die sich mit einander verbinden, ist der Intensität des Lichtes proportional, aber nicht aller Strahlen, sondern nur der sogen. chemischen (aktinischen) welche chemische Reaktionen bedingen. Daher kann ein Gemisch von Chlor und Wasserstoff, das der Einwirkung des Lichtes in einem Gefässe von bestimmtem Inhalt und bestimmter Oberfläche ausgesetzt wird, zum Messen der Intensität chemischer Lichtstrahlen (als sogen. Aktinometer) dienen, wobei natürlich die Einwirkung von Wärmestrahlen ausgeschlossen sein muss, was sich mittelst Durchlassens der Strahlen durch Wasser erreichen lässt. In dieser Richtung angestellte (photochemische) Versuche haben ergeben, dass die chemische Einwirkung hauptsächlich in dem violetten Theile des Spektrums vor sich geht und dass selbst die unsichtbaren ultravioletten Strahlen einwirken. Eine nicht leuchtende Gasflamme enthält keine chemisch wirkenden Strahlen, wird sie aber durch Kupfersalze grün

stehende Chlorwasserstoff nimmt (bei derselben Temperatur und demselben Drucke) dasselbe Volum, wie das Gemisch ein. Es findet eine Umsetzungsreaktion statt: $H^2 + Cl^2 = HCl + HCl$; die Atome des Chlors und des Wasserstoffs tauschen ihre Plätze aus und aus zwei verschiedenen Molekeln erhält man zwei gleiche. Auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff werden bei dieser Reaktion 22 Tausend Wärme-Einheiten entwickelt [13]).

---

gefärbt, so zeigt sie eine bedeutende chemische Einwirkung, während eine durch Natriumsalze stark gelb gefärbte Gasflamme gleichfalls nicht chemisch einwirkt.

Die chemische Einwirkung des Lichtes offenbart sich am deutlichsten in dem Lebensprozess der Pflanzen, in der Photographie, im Bleichen von Geweben und in den Aenderungen (im Ausbleichen) von Farben im Sonnenlicht. Ein Mittel zur Messung dieser Einwirkung bietet uns die Reaktion zwischen Chlor und Wasserstoff. Auf diesem Gebiet, der sogen. *Photochemie*, sind besonders umfassende Untersuchungen von Bunsen und Roscoe in den 50-er und 60-er Jahren ausgeführt worden. Das von ihnen benutzte Aktinometer enthielt ein Gemenge von $H + Cl$, das durch eine Lösung von Chlor in Wasser abgesperrt wurde. Der entstehende HCl wurde absorbirt, so dass man nach der eintretenden Volumänderung über die vor sich gegangene Vereinigung urtheilen konnte. Da die Einwirkung des Lichtes, wie zu erwarten, sich der Zeit und der Lichtintensität proportional erwies, so konnten ausführliche photochemische Untersuchungen in Bezug auf den Einfluss der Tages- und Jahreszeit, verschiedener Lichtquellen, die Absorption des Lichtes u. s. w. angestellt werden. Ausführlicheres findet man hierüber in speziellen Werken; hier soll nur noch darauf hingewiesen werden, dass schon durch geringe Beimengungen anderer Gase die Einwirkung des Lichtes auf das Gemenge schwächer wird; $^1/_{33}$, Wasserstoff z. B. schwächt dieselbe bis auf 38 pCt., $^1/_{200}$ Sauerstoff auf 10 pCt., $^1/_{100}$ Chlor auf 60 pCt., u. s. w. Nach Klimenko und Pekatoros (1889) wird die photochemische Veränderung von Chlorwasser durch die Beimengung von Metallchloriden verzögert und zwar verschieden je nach dem Metalle.

Da bei der Reaktion zwischen Chlor und Wasserstoff viel Wärme entwickelt wird und die Reaktion als eine exothermische von selbst vor sich gehen kann, so lässt sich die Einwirkung des Lichtes mit dem Entzünden vergleichen d. h. sie bringt das Chlor und den Wasserstoff in den zum Reagiren erforderlichen Zustand, indem sie das ursprüngliche Gleichgewicht stört, was die von der Lichtenergie bewirkte Arbeit ausmacht. Auf diese Weise ist, meiner Ansicht nach, nach dem Vorgange von Pringsheim (1887) die Einwirkung des Lichtes auf das Chlorknallgas zu verstehen.

13) Bei der Bildung von Wasserdämpfen entwickeln sich (aus einem Gewichtstheil Wasserstoff) 29 Tausend W. E. Die folgende Tabelle enthält (nach Thomsen; für Na^2O nach Beketow) die Wärmemengen (in Tausend W. E.), die sich bei der Bildung verschiedener anderer, *einander entsprechender* Verbindungen von Sauerstoff und Chlor entwickeln:

$2NaCl$	195;	$CaCl^2$	170;	$HgCl^2$	63;	$2AgCl$	59;
Na^2O	100;	CaO	131;	HgO	42;	Ag^2O	6;
$2AsCl^3$	143;	$2PCl^5$	210;	CCl^4	21;	$2HCl$	44 (gasf.).
As^2O^3	155;	P^2O^5	370;	CO^2	97;	H^2O	58 (gasf.).

Die zuerst angeführten vier Elemente entwickeln eine grössere Wärmemenge bei der Bildung ihrer Chloride, die folgenden vier dagegen bei der Bildung ihrer Sauerstoffverbindungen. Die ersten vier Chloride (der Tabelle) sind wirkliche Salze, die aus den Oxyden und HCl entstehen, während die vier letzteren andere Eigenschaften besitzen, was schon daraus zu ersehen ist, dass sie nicht aus den Oxyden und HCl entstehen und

Hieraus folgt, dass die Affinität des Chlors zum Wasserstoff sehr bedeutend ist, sie nähert sich der zwischen Sauerstoff und Wasserstoff bestehenden Affinität. Daher [14]) erhält man auch aus einem Gemisch von Wasserdämpfen und Chlor oder beim Einwirken des Lichtes auf Chlorwasser Sauerstoff, während in vielen Fällen, wie wir gesehen, das Chlor aus seinen Wasserstoffverbindungen durch Sauerstoff verdrängt wird. Die Reaktion: $H^2O + Cl^2 = 2HCl + O$ gehört zu den umkehrbaren und wenn Wasserstoff mit Chlor und Sauerstoff zusammentrifft, so vertheilt er sich zwischen beiden. Dieses Verhalten bestimmt viele der Eigenschaften des Chlors, z. B. sein Einwirken auf Verbindungen, die Wasserstoff enthalten, und seine Reaktionen in Gegenwart von Wasser.

Viele *Metalle* verbinden sich mit dem Chlor sofort, wenn sie in dasselbe eingeführt werden, und bilden die entsprechenden Metallchloride. Bietet das Metall der Einwirkung eine grosse Oberfläche dar oder wird es schwach erwärmt, so kann die Vereinigung unter Entwickelung von Wärme und Licht vor sich gehen, d. h. das Metall kann im Chlorgas verbrennen. Natrium z. B. verbrennt unter Bildung von Kochsalz [15]), das hier also auf synthetischem Wege entsteht. Ohne vorheriges Erwärmen verbrennt unter starkem Erglühen auch z. B. gepulvertes Antimon (Fig. 111) [16]). Selbst solche Metalle, wie Gold und Platin [17]), die sich mit Sauerstoff nur indirekt zu höchst unbeständigen Verbindungen vereinigen, geben

---

mit Wasser HCl bilden. Nimmt man als Maass der Verwandtschaft die Wärme an, so ist die Verwandtschaft der ersteren Metalle zum Chlore grösser, als zum Sauerstoff und bei den letzteren umgekehrt. Da aber der physikalische Zustand der Körper ein verschiedener ist und das Chlor den Sauerstoff verdrängt und ebenso auch der Sauerstoff das Chlor, so lässt sich nach thermochemischen Daten über die Verwandtschaft nur dann urtheilen, wenn verschiedene Korrekturen angebracht werden, deren Werthe aber augenblicklich noch zweifelhaft sind.

14) Vergl. Kap. 3, Anm. 5.

15) In vollkommen trocknem Chlor verändert sich das Natrium bei Zimmertemperatur und selbst bei schwachem Erwärmen nicht; beim Erhitzen geht aber die Vereinigung sehr energisch vor sich.

16) Ein lehrreicher Versuch der Verbrennung in Chlor lässt sich in der Weise ausführen, dass man einen Streifen unächten Blattgoldes in einem Glasballon befestigt, in den ein mit einem Hahne versehenes Glasrohr eingestellt ist. Pumpt man aus diesem Ballon die Luft aus und lässt dann durch Oeffnen des Hahnes Chlor eintreten (das mit Gewalt einströmen wird), so entzündet sich das Blattgold.

17) Das Verhalten des Platins zu Chlor bei hoher Temperatur (1400^c) ist sehr bemerkenswerth, weil hierbei Platinchlorür $PtCl^2$ entsteht, das schon bei viel niedrigerer Temperatur in Cl^2 und Pt zerfällt. Trifft nämlich das Chlor bei dieser hohen Temperatur mit Platin zusammen, so entstehen zuerst Dämpfe von $PtCl^2$, die sich beim Abkühlen wieder zersetzen und Platin ausscheiden. Die Erscheinung besteht gleichsam in einer Verflüchtigung des Platins. Dass hier in Wirklichkeit zuerst Platinchlorür entsteht, bewies Deville durch Einbringen eines kalten Rohres in das erhitzte äussere Rohr (wie in dem Versuch mit CO pag. 428) Dennoch konnte V. Meyer bei 1690° die Dichte des Chlors in einem Platingefässe bestimmen.

mit Chlor unmittelbar Chloride. An Stelle des Chlorgases benutzt man zum Lösen von Gold und Platin entweder Chlorwasser oder Königswasser.

Königswasser nennt man ein Gemisch von 1 Theil Salpetersäure und 2—3 Theilen Salzsäure. Dasselbe bildet lösliche Chloride nicht nur mit solchen Metallen, welche sich in Salzsäure lösen, sondern auch mit solchen, wie Gold und Platin, die weder von der einen, noch von der anderen Säure angegriffen werden. Die Wirkung des Königswassers wird dadurch bedingt, dass die Salpetersäure dem Chlorwasserstoff allmählich Wasserstoff entzieht und Chlor frei macht, welches sich mit dem in Lösung gehenden Metalle verbindet [18]). Das Königswasser wirkt also durch das darin enthaltene und sich entwickelnde Chlor.



Fig. 111. Vorrichtung zum Demonstriren der Verbrennung von pulverförmigem Antimon in Chlor. Das Antimon wird aus dem Kolben *c* durch den Kautschukschlauch *b*, der mit einem in den Korken *c* eingestellten Glasrohr verbunden ist, in die mit Chlor gefüllte Glasglocke geschüttet. Die Verbrennung erfolgt unter Entwickelung von Licht und Bildung von $SbCl^3$. 1/10

Auf die meisten *Metalloide* wirkt das Chlor gleichfalls direkt ein; Schwefel und Phosphor verbrennen im Chlorgas, mit dem sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur verbinden. Nur Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff gehen mit Chlor in keine direkte Verbindungen ein. Die aus den Metalloiden entstehenden Chloride, wie z. B. Phosphortrichlorid, Chlorschwefel u. a. besitzen aber nicht die Eigenschaften von Salzen. Wenn die Metallchloride M^nCl^{2m} den Basen M^nO^m und ihren Hydraten $M^n(OH)^{2m}$ entsprechen, so stehen die Chloride der Metalloide, wie wir später sehen werden, in demselben Verhältniss zu den Säureanhydriden und Säuren:

$NaCl$	$FeCl^2$	$SnCl^4$	PCl^3	HCl
$NaOH$	$Fe(OH)^2$	$Sn(OH)^4$	$P(OH)^3$	$H(OH)$

Da viele Chlorverbindungen eine mit den entsprechenden Hydraten analoge Zusammensetzung besitzen und da ausserdem manche (Säure-)Hydrate aus Chloriden beim Einwirken von Wasser entstehen, z. B.:

$$PCl^3 + 3H^2O = P(OH)^3 + 3HCl,$$

18) Königswasser, das längere Zeit an der Luft gestanden, scheidet Chlor aus und erweist sich als auf Gold nicht einwirkend. Gay-Lussac, der die Wirkung des Königswassers erklärt hat, zeigte, dass beim Erwärmen desselben ausser Chlor noch zwei Chloranhydride entstehen: das der Salpetersäure NO^2Cl (Salpetersäure NO^2OH, in der OH durch Cl ersetzt ist, vergl. Kap. 19) und das der salpetrigen Säure $NOCl$. Auf Gold wirken diese Chloranhydride nicht ein. Die Reaktion des Königswassers lässt sich daher durch die folgende Gleichung ausdrücken: $4NHO^3 + 8HCl = 2NO^2Cl + 2NOCl + 6H^2O + 2Cl^2$. Die Bildung der Chloranhydride NO^2Cl und $NOCl$ erklärt

während andere Chloride aus Hydraten und Chlorwasserstoff gebildet werden, z. B. NaOH + HCl = NaCl + H^2O, so sucht man diesen innigen Zusammenhang zwischen Hydraten und Chlorverbindungen durch die Bezeichnung der letzteren als *Chloranhydride* auszudrücken. Ein basisches Hydrat reagirt gewöhnlich entsprechend der Gleichung:

Hydrat + Chlorwasserstoff = Chloranhydrid + Wasser
M(OH) + HCl = MCl + H^2O

und ein Säurehydrat ROH entsteht nach der Reaktion:

Chloranhydrid + Wasser = Hydrat + Chlorwasserstoff
RCl + H^2O = R(OH) + HCl.

Es sind also die Verbindungen des Chlors denen des sogen. Wasserrestes (OH) äquivalent, worauf auch die Analogie hinweist, die zwischen dem freien Chlor Cl^2 und dem Wasserstoffhyperoxyd $(HO)^2$ vorhanden ist.

Die den Säuren und Metalloiden entsprechenden Chloranhydride zeigen sehr wenig Aehnlichkeit mit den Metallsalzen. Fast alle Chloranhydride sind flüchtig, besitzen einen starken, erstickenden Geruch, der die Augen und Athmungsorgane reizt. Mit Wasser reagiren sie, wie viele Säureanhydride, unter Wärmeentwickelung, indem sie Chlorwasserstoff ausscheiden und Säurehydrate bilden. Daher können sie auch gewöhnlich nicht aus den entsprechenden Säuren durch Einwirken von Chlorwasserstoff dargestellt werden — weil dann gleichzeitig Wasser entstehen müsste, das sie zersetzen und in ihr Hydrat überführen würde. Von den echten salzartigen Metallchloriden, wie NaCl, bis zu den echten Säurechloranhydriden bilden zahlreiche Chlorverbindungen einen eben solchen Uebergang, wie die intermediären Oxyde zwischen den Basen und den Säuren. Schwache Basen besitzen öfters schwach saure Eigenschaften. In dem Maasse, wie wir die verschiedenen Elemente näher kennen lernen werden, werden wir auch in diese verschiedenen Verhältnisse einen tieferen Einblick erlangen; zunächst wollen wir aber, ohne in die Betrachtung des eigenartigen Charakters der Säurechloranhydride näher einzugehen, nur darauf hinweisen, dass Körper, welche diesem Typus entsprechen, nicht nur direkt aus Chlor und Metalloiden entstehen, sondern auch durch Einwirken von Chlor auf viele niedere Oxydationsstufen erhältlich sind. So können z. B. CO, NO, NO^2 und andere niedere Oxyde, die die Fähigkeit besitzen, Sauerstoff zu addiren, sich auch mit der entsprechenden Chlormenge verbinden und $COCl^2$, NOCl, NO^2Cl, SO^2Cl^2 u. s. w. bilden. Hierbei ist vor allem zweierlei zu bemerken: erstens, dass das Chlor sich mit solchen Körpern verbindet, die auch Sauerstoff addiren können, weil es in vielen Fällen ebenso, wenn nicht noch energischer als

sich durch die Desoxydation der Salpetersäure, wobei NO und NO^2 entstehen, die mit dem sich zugleich entwickelnden Chlor in Verbindung treten.

Sauerstoff wirkt, mit dem es im Verhältniss von Cl^2 zu O (oder Cl zu OH) in Austausch tritt; zweitens, dass bei der Vereinigung mit Chlor sehr leicht das Maximum der Additionsfähigkeit erreicht wird, die dem gegebenen Elemente oder einer Kombination von Elementen eigen ist. Wenn Phosphor PCl^3 und PCl^5 bildet, so ist augenscheinlich PCl^5 im Vergleich mit PCl^3 die höhere Verbindungsstufe. Der Form PCl^5 oder im Allgemeinen PX^5 entsprechen die Verbindungen PH^4J, $PO(OH)^3$, $POCl^3$ u. a. Wenn das Chlor auch nicht immer direkt die höchste Verbindungsstufe eines gegebenen Elementes bildet, so bilden sich doch meistens die niederen Verbindungsstufen in der Weise, dass die Grenzverbindung selbst oder eine sich derselben nähernde Verbindung entsteht. Besonders deutlich offenbart sich dies in den Kohlenwasserstoffen, in denen die Grenzverbindungen der Formel C^nH^{2n+2} entsprechen. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe können sehr leicht Chlor addiren und auf diese Weise Grenzverbindungen bilden. Das Aethylen C^2H^4 z. B. verbindet sich mit Cl^2, indem es das sogen. Oel der holländischen Chemiker, das Aethylenchlorid $C^2H^4Cl^2$, bildet, welches eine Grenzverbindung, C^nX^{2n+2}, ist. In allen ähnlichen Fällen kann dann das addirte Chlor durch Ersetzungsreaktionen das Hydrat und eine ganze Reihe anderer Derivate bilden. Aus $C^2H^4Cl^2$ z. B. erhält man das Glykol genannte Hydrat $C^2H^4(OH)^2$.

Indem das Chlor auf diese Weise sehr leicht in Verbindungen eingeht, führt es in zahlreichen Fällen niedere Verbindungsformen in höhere über. Sehr oft kann das Chlor *in Gegenwart von Wasser* direkt *oxydiren.* Die Reaktion verläuft im Wesentlichen in derselben Weise. Der Körper A verbindet sich mit Chlor z. B. zu dem Körper ACl^2, der dann in das Hydrat $A(OH)^2$ übergeht, welches durch Verlust von Wasser AO gibt. Die Oxydation geht öfters auch beim Einwirken von Wasser und Chlor vor sich: $A + H^2O + Cl^2 = 2HCl + AO$. Beispiele dieser oxydirenden Einwirkung des Chlors lassen sich sowol im Laboratorium, als auch in der Fabrikspraxis sehr oft beobachten. In Gegenwart von Wasser oxydirt das Chlor z. B. Schwefel und Metallsulfide, wobei der Schwefel in Schwefelsäure übergeht und das Chlor in Chlorwasserstoff oder, wenn ein Sulfid oxydirt wird, in Chlormetall. Ein Gemisch von Kohlenoxyd und Chlor bildet, wenn es in Wasser geleitet wird, Kohlensäuregas und Chlorwasserstoff. Schwefligsäuregas wird durch Chlor, ebenso wie durch Salpetersäure, zu Schwefelsäure oxydirt: $SO^2 + 2H^2O + Cl^2 = H^2SO^4 + 2HCl$. In der Praxis benutzt man die oxydirende Wirkung des Chlors in Gegenwart von Wasser zum schnellen *Bleichen von Geweben* und Faserstoffen. Der Farbstoff der letzteren wird durch die Oxydation in eine farblose Verbindung übergeführt. Das Chlor kann dann aber auch auf das Gewebe selbst einwirken. Daher müssen beim Bleichen bestimmte Vorsichtsmassregeln beobachtet werden, damit die Wirkung sich nur auf den Farbstoff und nicht

auch auf das Gewebe erstrecke. Die von Berthollet gemachte Entdeckung der bleichenden Wirkung des Chlors gehört zu den wichtigen Errungenschaften der Technik. Die früher allgemein übliche Sonnenbleiche ist in kurzer Zeit durch die Chlorbleiche verdrängt worden, da letztere eine sehr bedeutende Ersparniss an Zeit und Arbeit und folglich auch an den Kosten des Bleichens ermöglicht [19]).

Die Eigenschaft des Chlors, in Verbindungen zu treten, steht im engen Zusammenhang mit seiner Eigenschaft, Substitutionen zu bewirken, da nach dem Substitutions-Gesetz das Chlor bei seiner Vereinigung mit Wasserstoff gleichzeitig auch Wasserstoff ersetzt, wobei in beiden Fällen dieselbe Chlormenge einwirkt. *Es kann* daher *ein Chloratom*, das sich mit einem Wasserstoffatom verbindet, auch *ein Wasserstoffatom ersetzen.* Diese Eigenschaft des Chlors wollen wir nun einer näheren Betrachtung unterziehen, nicht nur weil sie uns die Anwendbarkeit des Substitutions-Gesetzes an auffallenden und historisch wichtigen Beispielen zeigt, sondern hauptsächlich aus dem Grunde, weil durch solche Reaktionen die *indirekten Wege* zur Darstellung vieler Körper erklärt werden, auf die wir bereits öfters hingewiesen haben und die in der Chemie fortwährend angewandt werden. Auf Kohle [20]), Sauerstoff und Stickstoff wirkt das Chlor nicht ein, während es auf indirektem Wege durch Ersetzen von Wasserstoff mit denselben dennoch in Verbindung gebracht werden kann.

Da das Chlor sich leicht mit Wasserstoff verbindet, nicht aber mit Kohle, so zersetzt es bei hohen Temperaturen Kohlenwasserstoffe (und viele ihrer Derivate), indem es ihnen Wasserstoff entzieht und Kohle ausscheidet, was sich leicht demonstriren lässt, wenn man eine brennende Kerze in ein mit Chlor gefülltes Gefäss bringt. Die Kerzenflamme wird kleiner, aber ohne zu verlöschen; es scheidet sich viel Russ aus und es entsteht Chlorwasserstoff. Das Chlor zersetzt nämlich die sich im Glühen befindenden dampfförmigen Produkte der Flamme, verbindet sich mit dem Wasserstoff, während der Kohlenstoff sich als Russ absetzt [21]). Auf diese Weise

---

19) Die oxydirenden Eigenschaften des Chlors offenbaren sich auch in seiner zerstörenden Wirkung auf die meisten organischen Gewebe und in der Tödtung von Organismen. Es wird daher zur **Vernichtung von Miasmen** beim Auftreten von Epidemien benutzt. In Wohnräumen muss aber das Ausräuchern mit Chlor sehr vorsichtig geschehen, weil das Chlor den Athmungsorganen verderblich ist, deren Gewebe es zerstört.

20) Die bedeutende Absorptionsfähigkeit der Kohle für Chlor weist gewissermassen auf eine Anziehung der Kohle hin; dennoch entsteht hier keine Verbindung von Chlor mit Kohlenstoff (Versuche gleichzeitig das Licht einwirken zu lassen scheinen bis jetzt noch nicht gemacht worden zu sein).

21) Dasselbe geschieht auch beim Einwirken von Sauerstoff, mit dem Unterschiede, dass in letzterem die Kohle verbrennt, was im Chlore nicht der Fall ist Wenn bei hoher Temperatur Chlor und Sauerstoff mit einander konkurrirend ein-

wirkt das Chlor auf Kohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen ein; betrachten wir jetzt seine Wirkung bei niedrigen Temperaturen.

Eines der wichtigsten Momente in der Geschichte der Chemie bildet die von J. B. Dumas und Laurent gemachte Entdeckung, dass das Chlor den *Wasserstoff* verdrängen und ersetzen kann. Die Bedeutung dieser Entdeckung beruht darauf, dass das Chlor sich als ein Element erwies, dem die Eigenschaft zukommt sich sowol mit dem Wasserstoff leicht zu verbinden, als auch denselben zu ersetzen. Es offenbarte sich auf diese Weise, dass zwischen Elementen, die mit einander beständige Verbindungen bilden, keine Gegensätzlichkeit besteht. Das Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff nicht der entgegengesetzten Eigenschaften dieser Elemente wegen, wie vor Dumas und Laurent behauptet wurde,—als man dem Wasserstoff einen elektropositiven und dem Chlor einen elektronegativen Charakter zuschrieb,—denn der Grund der vorsichgehenden Verbindung kann nicht in einer Gegensätzlichkeit liegen, wenn dasselbe Chlor, das sich mit dem Wasserstoff verbindet, denselben auch ersetzen kann, wobei der entstehende Körper viele der Eigenschaften des ursprünglichen beibehält. Die Ersetzung oder Substitution von Wasserstoff durch Chlor nennt man *Metalepsie*. Der Mechanismus derselben ist sehr konstant. Unterwirft man eine wasserstoffhaltige Verbindung, am besten einen Kohlenwasserstoff, der direkten Einwirkung von Chlor, so entsteht einerseits Chlorwasserstoff und andrerseits eine Verbindung, die an Stelle von Wasserstoff Chlor enthält; das Chlor theilt sich hierbei in zwei gleiche Theile: der eine Theil scheidet sich in Form von Chlorwasserstoff aus und der andere tritt an die Stelle des auf diese Weise ausgeschiedenen Wasserstoffs. *Bei der Metalepsie bildet sich immer gleichzeitig auch Chlorwasserstoff* [22]), entsprechend dem Schema:

$$\underset{\text{Kohlenwasserstoff.}}{C^nH^mX} + \underset{\text{Freies Chlor.}}{Cl^2} = \underset{\text{Metalepsie-Produkt.}}{C^nH^{m-1}ClX} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{HCl}$$

Oder allgemein: $RH + Cl^2 = RCl + HCl$.

Die Bedingungen, unter denen die Metalepsie vor sich geht, sind gleichfalls sehr konstant. Im Dunkeln wirkt das Chlor auf wasserstoffhaltige Stoffe gewöhnlich nicht ein, die Einwirkung beginnt erst unter dem Einflusse des Lichtes. Der Metalepsie beson-

---

wirken, so verbrennt der Sauerstoff die Kohle und das Chlor den Wasserstoff. Liegt reiner Wasserstoff vor, so verbindet sich derselbe ausschliesslich mit dem Chlor, wenn dieses nur in genügender Menge vorhanden ist; Wasser bildet sich gar nicht.

22) Dieses Zerfallen des Chlors in zwei verschieden wirkende Theile kann zugleich als eine deutliche Bestätigung des Begriffes der Molekel dienen. Nach dem Avogadro-Gerhardt'schen Gesetze enthält eine Chlormolekel zwei Atome Chlor: das eine Atom tritt an die Stelle von Wasserstoff, das andere verbindet sich mit Wasserstoff.



ders günstig ist die direkte Einwirkung der Sonnenstralen. Bemerkenswerth ist es [23]), dass auch Beimengungen mancher Substanzen von günstigem Einfluss sind (z. B. Jod, Aluminiumchlorid, Antimonchlorid u. a.). Eine geringe Beimengung von Jod zu der Verbindung, die der Metalepsie unterworfen wird, ruft dieselbe Wirkung hervor, wie die direkten Sonnenstrahlen [24]).

Entzündet man ein Gemisch von Sumpfgas mit Chlor, so wird dem Sumpfgas aller Wasserstoff entzogen und es bildet sich Chlorwasserstoff und Kohle, ohne dass Metalepsie erfolgt [25]). Setzt man aber ein Gemisch gleicher Raumtheile Chlor und Sumpfgas der Einwirkung des zerstreuten Tageslichtes aus, so wird das grünlich-gelbe Gemisch allmählich farblos und es entstehen Chlorwasserstoff und das erste Metalepsie-Produkt, nämlich Methylchlorid:

$$\underset{\text{Sumpfgas.}}{CH^4} + \underset{\text{Chlor.}}{Cl^2} = \underset{\text{Methylchlorid.}}{CH^3Cl} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{HCl}.$$

Das Volum bleibt unverändert; das entstehende Methylchlorid ist ein Gas. Isolirt man dasselbe (Methylchlorid löst sich in Eisessig, in welchem Chlorwasserstoff nur wenig löslich ist) und mengt es von neuem mit Chlor, so kann man eine weitere metaleptische

---

23) Am ausführlichsten ist unter solchen Ueberträgern von Chlor oder überhaupt von Halogenen, unter denen das Jod und $SbCl^3$ schon seit Langem bekannt sind, das Bromaluminium von Gustavson und das Chloraluminium von Friedel untersucht. Gustavson zeigte, dass Brom, in welchem man die geringste Menge metallischen Aluminiums auflöst (das hierbei auf dem Brom schwimmt und sich mit ihm unter Entwickelung von viel Wärme und Licht verbindet), die Eigenschaft erhält, Metalepsie sofort zu bewirken, während reines Brom z. B. auf Benzol C^6H^6 nur sehr langsam einwirkt; in Gegenwart von Al^2Br^6 verläuft die Einwirkung leicht und energisch, so dass jeder Tropfen des Kohlenwasserstoffes viel HBr unter Bildung von Metalepsieprodukten entwickelt. Nach Gustavson beruht der Mechanismus dieser lehrreichen Reaktion auf der Fähigkeit des Al^2Br^6 mit Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten in Verbindung zu treten. Ausführlicheres hierüber und überhaupt über die Metalepsie der Kohlenwasserstoffverbindungen findet man in den speziellen Werken über organische Chemie.

24) Da eine geringe Beimengung von J^2, Al^2Cl^6 und anderen Körpern der Metalepsie grosser Substanzmengen in derselben Weise förderlich ist, wie NO der Reaktion von SO^2 mit O und H^2O, so muss das Wesen bei diesen Erscheinungen dasselbe sein. Von den wirklichen Kontakterscheinungen (die gleichfalls ihre Erklärung in einer auf der Oberfläche von Körpern stattfindenden chemischen Einwirkung finden müssen) unterscheiden sich diese Erscheinungen nur dadurch, dass sie in Lösungen vor sich gehen, während der Kontakt durch feste Körper bedingt wird und an deren Oberflächen stattfindet. Wahrscheinlich beruht die Wirkung des Jods auf der Bildung von Jodchlorid, das leichter in Reaktion tritt, als das Chlor selbst.

25) Die Metalepsie gehört, wenn man sich so ausdrücken darf, zu den zarten Reaktionen, wenn man sie mit der energischen Reaktion der Verbrennung vergleicht. Zu solchen Reaktionen gehören im Allgemeinen auch viele Substitutionen. Die Metalepsie-Reaktionen finden unter Entwickelung von Wärme statt, die aber geringer ist, als die sich bei der Bildung des gleichzeitig entstehenden Chlorwasserstoffs entwickelnde. Nach den Daten von Thomsen entwickelt sich z. B. bei der Reaktion: $C^2H^6 + Cl^2 = C^2H^5Cl + HCl$ gegen 20 Tausend W. E. und bei der Bildung von HCl 22 Taus. W. E.

Substitution bewirken — ein zweites Wasserstoffatom durch Chlor ersetzen und aus dem Methylchlorid einen flüssigen Körper von der Zusammensetzung CH^2Cl^2, das sogen Methylenchlorid, erhalten. Die Ersetzung geht dann noch weiter und es entsteht zunächst das Chloroform $CHCl^3$ und zuletzt der Chlorkohlenstoff CCl^4. Von diesen Verbindungen ist das Chloroform am bekanntesten, weil es aus vielen organischen Stoffen (beim Einwirken von Chlorkalk) erhältlich ist und in der Medizin als ein Mittel benutzt wird, das beim Einathmen Gefühllosigkeit oder Anästhesie hervorruft. Das Chloroform siedet bei 62°, der Chlorkohlenstoff bei 78°; beide Verbindungen stellen farblose, riechende Flüssigkeiten dar, die schwerer als Wasser sind. Augenscheinlich erfolgt also die Ersetzung des Wasserstoffs durch das Chlor stufenweise und es lässt sich deutlich beobachten, dass die doppelten Umsetzungen zwischen molekularen Mengen d. h. zwischen gleichen Volumen im gasförmigen Zustande vor sich gehen. Das Chloroform lässt sich auch direkt aus dem Sumpfgas darstellen, aber es ist das dritte Metalepsie-Produkt des Sumpfgases, da noch zwei Zwischenprodukte existiren, von denen das erste bei der Einwirkung von einer Molekel Sumpfgas auf eine Molekel Chlor entsteht.

Den *Chlorkohlenstoff*, der sich bei der Metalepsie des Sumpfgases bildet, kann man nicht direkt aus Chlor und Kohlenstoff erhalten; er lässt sich aber aus einigen Kohlenstoffverbindungen darstellen, z. B. aus Schwefelkohlenstoff, wenn man die Dämpfe desselben, gemengt mit Chlor, durch eine glühende Röhre leitet. Dann verbinden sich sowol der Schwefel, als auch der Kohlenstoff mit dem Chlor. Augenscheinlich lässt sich durch vollständige Metalepsie aus einem jeden Kohlenwasserstoffe der entsprechende Chlorkohlenstoff darstellen. Es sind in der That schon viele Chlorkohlenstoffe bekannt.

Der chemische Grundcharakter einer Kohlenstoffverbindung wird durch die Metalepsie gewöhnlich nicht verändert, denn aus indifferenten Körpern erhält man auch indifferente Metalepsie-Produkte und aus Säuren — Metalepsie-Produkte, die gleichfalls saure Eigenschaften besitzen. Selbst die krystallinische Form bleibt bei der Metalepsie oftmals unverändert. Geschichtlich von besonderer Wichtigkeit ist die Metalepsie der Essigsäure CH^3CO^2H. Diese Säure enthält drei Wasserstoffatome des Sumpfgases, dessen viertes Atom durch das Carboxyl ersetzt ist; bei der Einwirkung von Chlor erhält man daher (entsprechend der Menge des Chlors und den Reaktionsbedingungen) drei Metalepsie-Produkte: die Mono-, Di- und Trichloressigsäure: CH^2ClCO^2H, $CHCl^2CO^2H$ und CCl^3CO^2H. Alle diese Säuren sind, wie die Essigsäure selbst, einbasisch. Weitere hierauf bezüglichen Einzelheiten können übergangen werden (da sie in die organische Chemie gehören), aber es muss an dieser Stelle beson-

ders hervorgehoben werden: erstens, dass auf diese Weise — *auf indirektem Wege* — solche Kohlenstoffverbindungen (z. B. CCl^4, C^2Cl^4, C^6Cl^6 u. s. w.) gewonnen werden, die sich direkt aus den Elementen nicht darstellen lassen, und zweitens, dass man aus den entstehenden Metalepsie-Produkten, da dieselben Chlor, ein mit den Metallen so leicht reagirendes Element, enthalten, noch komplizirtere Molekeln erhalten kann, zu deren Bildung den ursprünglichen Kohlenstoffverbindungen die Fähigkeit abgeht. Wenn z. B. ein Alkali (oder zuerst ein Salz und dann das Alkali oder ein basisches Oxyd und Wasser) auf ein Metalepsie-Produkt einwirkt, so bildet das Chlor mit dem Metalle des Alkalis ein Salz und der Wasserrest tritt an die Stelle des Chlors; aus CH^3Cl z. B. erhält man CH^3OH. Auch beim Einwirken auf Metallderivate von Kohlenwasserstoffen, z. B. auf CH^3Na bildet das Chlor gleichfalls ein Salz, während der Kohlenwasserstoffrest, z. B. das Methyl CH^3 an die Stelle des Chlors tritt. Aus CH^3Cl entsteht auf dieselbe oder ähnliche Weise CH^3CH^3 oder C^2H^6, aus C^6H^6 — $C^6H^5CH^3$ u. s. w. Beim Einwirken von Ammoniak gehen die Metalepsie-Produkte nicht selten gleichfalls in Reaktionen ein, bei welchen HCl (das weiter in NH^4Cl übergeht) und ein Amid entstehen; letzteres ist ein Metalepsie-Produkt, in welchem das Chlor durch den Ammoniakrest NH^2 ersetzt ist. Auf diese Weise gelangte man mittelst metaleptischer Substitutionen zu einem allgemeinen Verfahren, nach welchem komplizirte Kohlenstoffverbindungen aus einfacheren, zu direkten Reaktionen überhaupt nicht fähigen Verbindungen dargestellt werden konnten und erhielt über die Konstitution solcher organischer Verbindungen Aufklärung, an deren Untersuchung man sich bis dahin nicht gewagt hatte, weil man annahm, dass diese Verbindungen nur in den Organismen unter dem Einfluss einer wunderthätigen Kraft entstehen können [26]).

---

26) In der Geschichte der organischen Chemie war es unter der Herrschaft der (von Lavoisier und Gay-Lussac herrührenden) Vorstellungen von den zusammengesetzten Radikalen ein sehr wichtiges Moment, als man die Möglichkeit erlangte über die Struktur der Radikale selbst urtheilen zu können. Es war klar, dass z. B. das Aethyl C^2H^5 oder das Radikal des gewöhnlichen Alkohols C^2H^5OH, ohne eine Aenderung zu erleiden, in eine Masse von Aethylderivaten übergeht, aber das Verhalten dieses Radikals zu einfacheren Kohlenstoffverbindungen blieb unaufgeklärt, obgleich man sich damit schon in den 40-er und 50-er Jahren beschäftigt hatte. In dem Aethylwasserstoff $C^2H^5H = C^2H^6$ nahm man das Vorhandensein desselben Aethyls an und hielt das Methan für Methylwasserstoff: $CH^4 = CH^3H$. Das aus letzterem entstehende freie Methyl $CH^3CH^3 = C^2H^6$ hielt man für ein Derivat des Methylalkohols CH^3OH und nur für ein Isomeres des Aethylwasserstoffs. Erst mittelst der Metalepsieprodukte überzeugte man sich, dass hier keine Isomerie, sondern eine vollständige Identität vorliegt und es wurde augenscheinlich, dass das Aethyl ein methylirtes Methyl ist: $C^2H^5 = CH^2CH^3$. Einen noch stärkeren Anstoss gab seiner Zeit die Erforschung der Reaktionen der Monochloressigsäure CH^2ClCO^2H oder $CO(CH^2Cl)(OH)$. Es erwies sich, dass, wie das Chlor der Chloranhydride, so auch das metaleptische Chlor, z. B. im Methylchloride CH^3Cl oder im Aethylchloride

Der *Metalepsie* unterliegen nicht allein Kohlenwasserstoffe, denn genau in derselben Weise entstehen auch aus manchen anderen Wasserstoffverbindungen beim Einwirken von Chlor die entsprechenden Chlorprodukte, z. B. aus Ammoniak, Aetzkali, Aetzkalk und einer ganzen Reihe *alkalischer* Substanzen [27]). Wie aus dem Sumpfgase durch Ersetzen von Wasserstoff Methylchlorid entstehen kann, ebenso lässt sich auch im Ammoniak NH^3, im Aetzkali KHO und im Kalkhydrate CaH^2O^2 oder $Ca(HO)^2$ der Wasserstoff durch Chlor ersetzen; man erhält hierbei Chlorstickstoff NCl^3, unterchlorigsaures Kalium KClO und unterchlorigsaures Calcium $CaCl^2O^2$. In allen diesen Fällen ist nicht nur die relative Zusammensetzung dieselbe, sondern auch der ganze Reaktions-Mechanismus bleibt derselbe, wie bei den Ersetzungen im Sumpfgase. Es wirken gleichfalls zwei Chloratome ein, von denen das eine an die Stelle des Wasserstoffs tritt, während das andere sich in Form von Chlorwasserstoff ausscheidet, wie bei der Metalepsie, nur mit dem Unterschiede, dass der entstehende Chlorwasserstoff nicht frei bleibt, sondern auf die vorhandene alkalische Substanz einwirkt. So z. B. wirkt der beim Einwirken von Chlor auf Aetzkali entstehende Chlorwasserstoff auf eine neue Menge von Aetzkali ein und bildet Chlorkalium und Wasser. Es geht daher nicht nur die Reaktion: $KHO + Cl^2 = HCl + KClO$, sondern auch: $KHO + HCl = H^2O + KCl$ vor sich und man erhält als Resultat der beiden gleichzeitig verlaufenden Reaktionen: $2KHO + Cl^2 = H^2O + KCl + KClO$. Zunächst sollen hier nur einige Einzelheiten genauer in Betracht gezogen werden.

Beim Einwirken von *Chlor auf Ammoniak* kann entweder ein vollständiges Zerfallen des Ammoniaks unter Ausscheidung von gasförmigem Stickstoff stattfinden oder es kann ein Metalepsie-Produkt entstehen (wie beim Einwirken auf CH^4 und H^2O). Wenn Chlor im Ueberschuss und unter Erwärmen einwirkt, so wird das Ammoniak unter

---

C^2H^5Cl, zu Substitutionen fähig ist. Man erhielt z. B. die Glykolsäure $CH^2(OH)(CO^2H)$ oder $CO(CH^2OH)(OH)$ und fand, dass OH in der Gruppe $CH^2(OH)$ ebenso wie in den Alkoholen reagirt. Es wurde daher klar, dass die Radikale selbst erst zerlegt werden mussten, wenn man den Zusammenhang zwischen den einzelnen, dieselben bildenden Atome begreifen wollte. Hier nahm die moderne Lehre von der Struktur der Kohlenstoffverbindungen ihren Ursprung (vgl. Kap. 8, Anm. 42).

27) Indem wir die Einwirkung des Chlors in vielen Fällen auf Metalepsie zurückführen, erklären wir nicht nur mittelst einer einzigen Methode viele indirekte Darstellungsarten, z. B. von CCl^4, NCl^3 und Cl^2O, sondern nehmen auch der Metalepsie der Kohlenwasserstoffe die Exklusivität, die derselben nicht selten zugeschrieben wurde. Durch Unterordnung unserer chemischen Vorstellungen unter das Substitutions-Gesetz, gelingt es, die Metalepsie als speziellen Fall eines allgemeinen Gesetzes voraus zu sehen.

Ausscheidung von Stickstoff zersetzt [28]), wobei natürlich Salmiak entstehen muss: $8NH^3 + 3Cl^2 = 6NH^4Cl + N^2$. Ist aber das Ammoniaksalz im Ueberschuss vorhanden, so wird der Wasserstsff im Ammoniak durch Chlor ersetzt. Die Reaktion besteht darin, dass $NH^3 + 3Cl^2 = NCl^3 + 3HCl$ bilden [29]). Das entstehende Metalepsie-Produkt, der *Chlorstickstoff* NCl^3, der von Dulong entdeckt wurde, ist eine Flüssigkeit, die sich ausserordentlich leicht nicht nur beim Erwärmen, sondern auch infolge mechanischer Ursachen, durch Stoss und Berührung mit festen Körpern, zersetzt. Die hierbei erfolgende Explosion wird dadurch bedingt, das aus dem flüssigen Chlorstickstoff gasförmige Produkte, Stickstoff und Chlor, entstehen und zwar plötzlich in bedeutender Menge. Es ist sogar gefährlich den Chlorstickstoff in irgend erheblicher Menge darzustellen. Wenn ammoniakhaltige Substanzen mit Chlor in Berührung kommen, muss man immer die grösste Vorsicht üben, weil unter diesen Be-

---

28) Diese Reaktion lässt sich zur Darstellung von Stickstoff benutzen. Wenn man eine grössere Menge Chlorwasser in einen Glascylinder bringt und den übriggebliebenen kleineren Raum mit wenig Ammoniaklösung ausfüllt, so entwickelt sich beim Schütteln des Cylinders Stickstoff. Lässt man Chlor auf eine sehr schwache Lösung von NH^3 einwirken, so entspricht das Volum des sich ausscheidenden Stickstoffs nicht dem Volume des angewandten Chlors, weil sich chlorsaures Ammonium bildet. Leitet man Ammoniakgas durch eine feine Oeffnung in ein Gefäss mit Chlor, so erfolgt die Ausscheidung des Stickstoffs unter Lichtentwickelung und Erscheinen von Salmiakdämpfen. In allen diesen Fällen muss das Chlor im Ueberschuss vorhanden sein.

29) Der entstehende HCl verbindet sich mit NH^3 und das Resultat ist daher folgendes: $4NH^3 + 3Cl^2 = NCl^3 + 3NH^4Cl$. In die Reaktion geht also weniger Ammoniak ein; damit aber in Wirklichkeit Metalepsie stattfinde, muss das Ammoniak als Salz im Ueberschuss vorhanden sein. Leitet man durch eine dünne Röhre in ein Gefäss mit Ammoniakgas Chlor in kleinen Blasen ein, so bewirkt eine jede Blase Explosion. Wenn man dagegen Chlor in eine Ammoniaklösung leitet, so geht die Reaktion anfangs in der Richtung der Bildung von Stickstoff vor sich, weil der Chlorstickstoff auf Ammoniak wie Chlor einwirkt. Hat sich aber schon Salmiak gebildet, so verläuft die Reaktion in der Richtung zur Bildung von Chlorstickstoff. Auf eine Salmiaklösung wirkt Chlor zuerst immer unter Bildung von Chlorstickstoff ein, welcher mit dem Ammoniak folgendermassen in Reaktion tritt: $NCl^3 + 4NH^3 = N^2 + 3NH^4Cl$. Daher wird, so lange die Flüssigkeit noch Ammoniak enthält, also alkalisch reagirt, das Hauptprodukt Stickstoff sein. Die Reaktion $NH^4Cl + 3Cl^2 = NCl^3 + 4HCl$ ist umkehrbar: in schwacher Lösung verläuft sie in der Richtung der angeführten Gleichung (vielleicht infolge der Affinität von HCl zum Wasserüberschuss), dagegen beim Einwirken von konzentrirter Salzsäure in entgegengesetzter Richtung (wahrscheinlich infolge der Affinitat von HCl zu NH^3). Es müssen daher zwischen NH^3, HCl, Cl^2, H^2O und NCl^3 sehr interessante Fälle von Gleichgewicht vorhanden sein, die bis jetzt noch nicht erforscht sind. Die Reaktion: $NCl^3 + 4HCl = NH^4Cl + 3Cl^2$ ermöglichte es Deville und Hautefeuille, die Zusammensetzung des Chlorstickstoffs festzustellen. Der Chlorstickstoff bildet, als Chloranhydrid, das sich mit Wasser langsam zersetzt, salpetrige Säure oder deren Anhydrid: $2NCl^3 + 3H^2O = N^2O^3 + 6HCl$. Aus den angeführten Daten ist zu ersehen, dass der Chlorstickstoff sehr viel chemisch Interessantes bietet, das durch seine Analogie mit dem Phosphortrichloride noch erhöht wird.

dingungen solche explosive Produkte entstehen können. Gefahrloser lässt sich das flüssige Metalepsie-Produkt des Ammoniaks in kleinen Tropfen darstellen, wenn man den galvanischen Strom auf eine schwach erwärmte Salmiaklösung einwirken lässt; dann scheidet sich am positiven Pole Chlor aus, das durch Einwirken auf das Ammoniak allmählich das Metalepsie-Produkt bildet, welches in der Flüssigkeit aufschwimmt (da es vom entweichenden Gase emporgehoben wird). Ueberschichtet man nun die Flüssigkeit mit Terpentinöl, so geben die aufschwimmenden Tröpfchen bei Berührung mit der Terpentinölschicht schwache Explosionen, die infolge des immer nur in geringer Menge entstehenden Chlorstickstoffs ganz ungefährlich sind. Unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaassregeln lassen sich die Chlorstickstoff-Tropfen auch zur Untersuchung aufsammeln. Man verfährt in der Weise, dass man in eine mit Quecksilber gefüllte Schaale den Hals eines Trichters einstellt und durch denselben zuerst eine gesättigte Kochsalzlösung und darüber eine Lösung von Salmiak in 9 Th. Wasser giesst. Wenn man dann langsam das Chlor einleitet, so sinken die entstehenden Chlorstickstoff-Tropfen in dem Salzwasser unter. Der Chlorstickstoff NCl^3 ist eine gelbe, ölige Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,65, die bei 71° siedet und bei 97° sich in $N + Cl^3$ zersetzt. Bei Berührung mit Phosphor, Terpentinöl, Gummi und and. explodirt er, zuweilen so heftig, dass ein kleiner Tropfen ein dickes Brett durchschlägt. Diese leichte Zersetzbarkeit des Chlorstickstoffs steht im Zusammenhange mit der bei seiner Bildung stattfindenden Aufnahme von Wärme, welche bei der Zersetzung wieder ausgeschieden wird; nach Deville und Hautefeuille beträgt diese Wärmemenge etwa 38 Tausend Wärmeeinheiten.

Wenn Chlor von einer Lösung von Aetznatron NaHO (wie auch anderer Alkalien) bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt wird, so erfolgt Ersetzung des Wasserstoffs im Aetznatron durch Chlor, indem sich zugleich aus dem entstehenden Chlorwasserstoff Chlornatrium bildet, so dass die Reaktion in zwei Phasen dargestellt werden kann, wie bereits erklärt wurde. Es bilden sich gleichzeitig unterchlorigsaures Natrium NaClO und Chlornatrium: $2NaHO + Cl^2 = NaCl + NaClO + H^2O$. Die entstehende Lösung führt den Namen «Eau de Labarraque». Ebendieselbe Reaktion geht auch vor sich, wenn man Chlor über trocknes Kalkhydrat bei Zimmertemperatur leitet: $2Ca(HO)^2 + 2Cl^2 = CaCl^2O^2 + CaCl^2 + 2H^2O$. Man erhält ein Gemisch des Metalepsie-Produktes mit Chlorcalcium. Dieses Gemisch, der *Bleichkalk*, wird in grossem Maassstabe in der Praxis angewandt, weil es schon für sich allein, besonders aber in Gegenwart von Säuren, die Fähigkeit besitzt Gewebe zu bleichen, also ähnlich dem Chlore wirkt. Vor diesem hat aber der Bleichkalk den Vorzug, dass seine zerstörende Wirkuug gemässigt werden

und dass er als feste Substanz viel bequemer gehandhabt werden kann, als das gasförmige Chlor. Man nennt den Bleichkalk auch *Chlorkalk*, weil er aus Chlor und Kalk dargestellt wird und diese beiden Substanzen auch enthält [30]). Im Laboratorium lässt sich eine Chlorkalklösung leicht darstellen, wenn man durch ein abgekühltes Gemisch von Wasser mit Kalk (Kalkmilch) Chlor durchleitet. Erwärmen muss vermieden werden, weil dann: $3Ca(ClO)^2$ in $2CaCl^2 + Ca(ClO^3)^2$ übergeht. Im Grossen stellt man den Chlorkalk in den Fabriken aus möglichst reinem gelöschtem Kalke dar, den man in nicht zu dicken Schichten in niedrigen, grossen Kammern (aus Kalkstein oder mit Theer getränktem Holze, auf welche das Chlor nicht einwirkt) ausbreitet und dann durch Bleiröhren Chlor einleitet. Die Einrichtung des Apparates ist aus Fig. 112 ersichtlich.

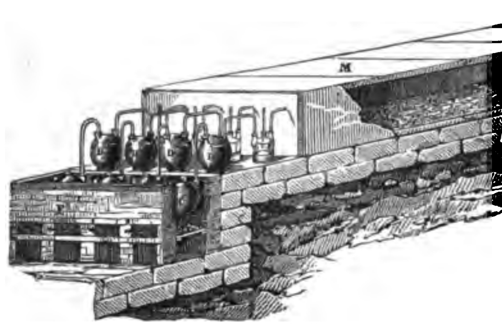


Fig. 112. Vorrichtung zur Darstellung von Chlorkalk in kleineren Fabriken durch Einwirken von Chlor, das in den Gefässen *C* entwickelt wird, auf Kalk, der in *M* ausgebreitet ist 1/100.

30) Wasserfreier Kalk CaO (wie auch $CaCO^3$) absorbirt in der Kälte kein Chlor; wird er aber in einem Chlorstrome geglüht, so scheidet er Sauerstoff aus und geht in $CaCl^2$ über. Diese Reaktion entspricht der zersetzenden Einwirkung des Chlors auf CH^4, NH^3 und H^2O. Auch (trocknes) Kalkhydrat CaH^2O^2 absorbirt bei 100° kein Chlor. Die Absorption beginnt erst unter 40° bei gewöhnlicher Temperatur. Die hierbei entstehende trockene Masse enthält noch Kalkhydrat und zwar nicht weniger als 3 Molekeln auf 4 Chloratome und entspricht der Zusammensetzung $[Ca(HO)^2]^3Cl^4$. Aller Wahrscheinlichkeit nach findet zuerst eine einfache Absorption von Chlor durch den Kalk statt, was daraus gefolgert werden kann, dass selbst beim Einwirken von Kohlensäuregas aus der trocknen Masse alles Chlor ausgeschieden und nur kohlensaurer Kalk gebildet wird. Wenn man aber den Bleichkalk in Gegenwart von Wasser darstellt oder den erhaltenen Bleichkalk (der leicht löslich ist) in Wasser auflöst und in die Lösung Kohlensäuregas einleitet, so wird schon kein Chlor, sondern Chlorigsäuregas Cl^2O ausgeschieden; doch nur die eine Hälfte des Chlors geht in das Oxyd über die andere bleibt als Chlorcalcium in Lösung. Hieraus lässt sich bereits schliessen, dass beim Einwirken von Wasser auf den Bleichkalk Chlorcalcium entsteht; bewiesen wird dies dadurch, dass wenig Wasser dem Bleichkalk viel $CaCl^2$ entzieht. Wirkt man auf den Bleichkalk mit viel Wasser ein, so bleibt der Ueberschuss des Kalkhydrats zurück. Beim Einwirken von Wasser auf die trocknen Masse $Ca^3(HO)^6Cl^4$ entstehen: Kalkhydrat, Chlorcalcium und $Ca(ClO)^2$ eine salzartige Verbindung: $Ca^3H^6O^6Cl^4 = CaH^2O^2 + CaCl^2O^2 + CaCl^2 + 2H^2O$. Die entstehenden Körper besitzen eine verschiedene Löslichkeit. Wasser entzieht zuerst das am meisten lösliche Chlorcalcium $CaCl^2$, dann die Verbindung $Ca(ClO)^2$ (unterchlorigsaures Calcium) und lässt zuletzt nur Kalkhydrat $Ca(HO)^2$ zurück. Die Lösung, die ein Gemisch von Chlorcalcium und unterchlorigsaurem Calcium enthält, hinterlässt beim Eindampfen $Ca^2O^2Cl^43H^2O$. Trockner Bleichkalk absorbirt kein Chlor mehr, aber in Lösung kann er eine sehr bedeutende Chlormenge absorbiren. Wird

Die Metalepsie-Produkte der alkalischen Hydrate: NaClO und $Ca(ClO)^2$, welche in der Eau de Labarraque und der Bleichkalklösung enthalten sind (und sich von den Metallchloriden nicht trennen lassen) müssen als Salze angesehen werden, weil ihre Metalle (Na und Ca) gegen andere ausgetauscht werden können. Doch lässt sich das diesen Salzen entsprechende Hydrat, die *unterchlorige Säure* HClO, aus zweierlei Gründen nicht isolirt oder in reinem Zustande darstellen: erstens weil dieses Hydrat, da es eine sehr schwache Säure ist, in Wasser und das Anhydrid — das *Chlormonoxyd* (Unterchlorigsäuregas) zerfällt: $Cl^2O = 2HClO - H^2O$ (gleichwie H^2CO^3 oder HNO^2) und zweitens, weil es in vielen Fällen und sehr leicht seinen Sauerstoff unter Bildung von Salzsäure ausscheidet: $HClO = HCl + O$. Sowol die unterchlorige Säure, als auch das Chlormonoxyd können als Metalepsieprodukte des Wassers betrachtet werden, da HOH — ClOH und ClOCl entspricht. Daher zerfallen auch die Bleichsalze (Gemische unterchlorigsaurer Salze mit Metallchloriden) in vielen Fällen unter Ausscheiden: 1) von *Chlor*, z. B. beim Einwirken eines Ueberschusses starker Säuren, die aus NaCl oder $CaCl^2$ — HCl ausscheiden können, am einfachsten beim Einwirken der Salzsäure selbst (vrgl. pag. 500): $NaCl + NaClO + 2HCl = 2NaCl + H^2O + Cl^2$; oder 2) von *Sauerstoff*, wie bereits früher gezeigt wurde (pag. 182); auf dieser Ausscheidung von Sauerstoff (oder Chlor) beruht eben die Anwendung der Bleichsalze zum Bleichen von Geweben und überhaupt ihre *oxydirende Wirkung*; der Sauerstoff scheidet sich auch beim Erwärmen der trocknen Bleichsalze aus: $NaCl + NaClO = 2NaCl + O$; oder 3) endlich von *Chlormonoxyd*, das Chlor und Sauerstoff enthält. Wenn man zu der Lösung eines Bleichsalzes (dessen Reaktion entweder infolge eines Ueberschuss an Alkali oder wegen der zu schwachen sauren Eigenschaften von HClO alkalisch ist) etwas Schwefel-, Salpeter- oder ähnliche Säure zusetzt (soviel, dass sich noch kein HCl entwickele), so zerfällt die frei werdende unterchlorige Säure HClO in Wasser und Chlormonoxyd. Lässt man auf eine Bleichsalzlösung CO^2 (oder Borsäure und ähnliche sehr schwache Säuren) einwirken, so findet keine Verdrängung von HCl aus NaCl

---

eine Chlorkalklösung, nachdem sie Chlor absorbirt, gekocht, so scheidet sich viel Chlorigsäuregas aus und gelöst bleibt nur Chlorcalcium. Die Zersetzung lässt sich durch die Gleichung: $CaCl^2 + CaCl^2O^2 + 2Cl^2 = 2CaCl^2 + 2Cl^2O$ ausdrücken und kann zur Darstellung von Chlorigsäuregas benutzt werden.

Es wird zuweilen angenommen, dass der Bleichkalk die Verbindung $Ca(OH)^2Cl^2$ enthalte, die dem Calciumhyperoxyd CaO^2 analog ist, wobei ein Sauerstoffatom durch $(OH)^2$ und das andere durch Cl^2 ersetzt ist; nach dem soeben Auseinandergesetzten kann dies aber nur in der trocknen Masse der Fall sein, nicht in der Lösung.

Beim Aufbewahren zersetzt sich der Bleichkalk zuweilen unter Ausscheiden von Sauerstoff (pag. 182), desgleichen auch beim Erwärmen.

oder $CaCl^2$, wol aber von HClO und Chlormonoxyd statt [31]), weil die unterchlorige Säure zu den schwächsten Säuren gehört (pag. 410). Auf diesen schwachen sauren Eigenschaften des Chlormonoxyds beruht eine ausgezeichnete Methode zur Darstellung desselben. Zinkoxyd und Quecksilberoxyd bilden beim Einwirken von Chlor in Gegenwart von Wasser keine Salze der unterchlorigen Säure, sondern Metallchloride und unterchlorige Säure, was darauf hinweist, dass diese Säure mit den genannten Basen nicht in Verbindung treten kann. Wenn daher durch die aus solchen Oxyden, wie die des Zinks oder Quecksilbers, beim Zusammenschütteln mit Wasser entstehende trübe Flüssigkeit Chlor durchgeleitet wird [32]), so lässt sich die stattfindende Reaktion durch die folgende Gleichung ausdrücken: $2HgO + 2Cl^2 = Hg^2OCl^2 + Cl^2O$. Man erhält hierbei eine Verbindung von Quecksilberoxyd mit Quecksilberchlorid: $Hg^2OCl^2 = HgO + HgCl^2$, das sogen. Quecksilberoxychlorid, welches in Wasser unlöslich ist und durch Cl^2O nicht verändert wird; die Lösung enthält daher nur unterchlorige Säure, die aber grösstentheils in Cl^2O und Wasser zerfällt.

Eine Lösung von Chlormonoxyd in Wasser erhält man auch beim Einwirken von Chlor auf viele Salze, z. B. auf in Wasser gelöstes schwefelsaures Natrium: $Na^2SO^4 + H^2O + Cl^2 = NaCl + HClO + NaHSO^4$. Die unterchlorige Säure bildet sich hier also zugleich mit HCl infolge der Reaktion zwischen Chlor und Wasser: $Cl^2 + H^2O = HCl + HClO$. Vermischt man das Krystallhydrat des Chlors mit Quecksilberoxyd, so bildet der bei der Reaktion entstehende Chlorwasserstoff Quecksilberchlorid und in der Lösung erhält man unterchlorige Säure. Eine schwache Lösung von unterchloriger Säure oder von Chlormonoxyd lässt sich durch Destillation konzentriren; wenn man aber zu einer starken Lösung derselben eine Substanz zusetzt, die Wasser entzieht (aber nicht HClO zersetzt),

---

31) Zur Bildung der Bleichsalze darf daher das Chlor keinen HCl und der Kalk kein $CaCl^2$ enthalten. Ein Ueberschuss von Chlor kann beim Einwirken auf eine Bleichkalklösung auch Chlorigsäuregas bilden, da dieses aus kohlensaurem Kalk beim Einwirken von Chlor entsteht. Beim Durchleiten von Chlor durch frisch gefällten kohlensauren Kalk in Wasser verläuft die Reaktion entsprechend der Gleichung: $2Cl^2 + CaCO^3 = CO^2 + CaCl^2 + Cl^2O$, woraus man schliessen kann, das die Kohlensäure, obgleich sie das Chlorigsäuregas Cl^2O verdrängt, selbst durch einen Ueberschuss dieses Gases verdrängt werden kann.

32) Rothes Quecksilberoxyd wirkt im trocknen Zustande auf Chlor unter Bildung von trocknem Cl^2O ein (Balard), vermischt mit Wasser zeigt es nur eine geringe Einwirkung und ist es frisch gefällt, so scheidet es mit Chlor Sauerstoff aus. Um ein Quecksilberoxyd darzustellen, das beim Einwirken von Chlor in Gegenwart von Wasser leicht und viel Cl^2O bildet, verfährt man in der Weise, dass man aus einem Quecksilberoxydsalze durch ein Alkali das Oxyd fällt, dann dasselbe auf 300° erwärmt und wieder abkühlt (Pelouze). Beim Versetzen eines Quecksilberoxydsalzes mit einem löslichen unterchlorigsauren Salze MClO scheidet sich HgO aus, da unterchlorigsaures Quecksilber sich sofort zersetzt.

z. B. salpetersaures Calcium, so scheidet sich das Anhydrid der unterchlorigen Säure, d. h. Chlormonoxyd aus.

Das den unterchlorigsauren Salzen entsprechende Chlormonoxyd, welches zwei Elemente, Sauerstoff und Chlor, enthält, die beide oxydirend wirken, bildet ein charakteristisches Beispiel einer Verbindung von Elementen, welche in den meisten Fällen ein und dieselbe chemische Wirkung ausüben. Dargestellt wird das Chlormonoxyd durch Einwirken von trocknem Chlor auf abgekühltes Quecksilberoxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es ein Gas oder Dampf, der sich zu einer rothen Flüssigkeit kondensirt, die bei + 20° siedet und Dämpfe bildet, aus deren Dichte (43 im Verhältniss zu Wasserstoff) geschlossen werden muss, dass aus 2 Vol. Chlor und 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Cl^2O entstehen. In wasserfreiem Zustande *zersetzt sich* das gasförmige und flüssige Chlormonoxyd *leicht unter Explosion* in Cl^2 und O. Diese Explosionsfähigkeit wird durch den Umstand bestimmt, dass bei der *Zersetzung* des Chlormonoxyds Wärme entwickelt wird; auf jede Molekel Cl^2O kommen gegen 15000 Wärmeeinheiten [33]). Die Explosion kann sogar spontan eintreten, aber auch durch die Gegenwart vieler oxydirbarer Substanzen (z. B. Schwefel, organischer Verbindungen) bedingt werden. Die Lösung des Unterchlorigsäuregases ist aber, trotz ihrer Unbeständigkeit, nicht mehr explosiv [34]).

Die unterchlorige Säure, ihre Salze und Cl^2O bilden den Uebergang vom Chlorwasserstoff, den Chlormetallen und dem Chlore zu einer ganzen Reihe von Verbindungen, welche dieselben Elemente enthalten, aber in Verbinduug mit einer noch grösseren Menge von Sauerstoff. Auch ihrer Entstehung nach befinden sich die höheren Oxyde des Chlors in einem innigen Zusammenhange mit der unterchlorigen Säure und ihren Salzen:

Cl^2	NaCl	HCl	Chlorwasserstoffsäure.
Cl^2O	NaClO	HClO	Unterchlorige Säure.

33) Dasselbe zeigen alle explosiven Substanzen: O^3, H^2O^2, NCl^3, Nitroverbindungen u. a. Daher lassen sich dieselben auch nicht aus einfachen Körpern oder einfachern Verbindungen darstellen, sondern zerfallen in solche. Im flüssigen Zustande explodirt Cl^2O sogar durch Berührung mit pulverförmigen Körpern und durch schnelle Erschütterung, wenn z. B. an dem Gefässe, in dem es sich befindet, gefeilt wird.

34) Eine Lösung von Chlormonoxyd oder unterchloriger Säure ist schon der vorhandenen Wassermenge wegen nicht explosiv, sodann entwickelt Cl^2O beim Lösen bereits gegen 9000 Wärmeinheiten, so dass der Vorrath an Wärme dadurch geringer wird.

Die Fähigkeit der unterchlorigen Säure mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Verbindung zu treten, wird häufig in der organischen Chemie benutzt. Eine Lösung dieser Säure absorbirt z. B. Aethylen unter Bildung von C^2H^5ClO.

Die oxydirenden Eigenschaften der unterchlorigen Säure utilisirt man nicht nur zum Bleichen, sondern auch zu vielen Oxydationsreaktionen, z. B. zum Ueberführen der niederen Manganoxyde in das Hyperoxyd.

Cl^2O^3	$NaClO^2$	$HClO^2$	Chlorige Säure [35]).
Cl^2O^5	$NaClO^3$	$HClO^3$	Chlorsäure.
Cl^2O^7	$NaClO^4$	$HClO^4$	Ueberchlorsäure.

Beim Erwärmen der Lösungen von Salzen der unterchlorigen Säure MClO geht eine merkwürdige Veränderung vor sich. Aus den so unbeständigen Salzen entstehen, ohne das irgend etwas zugefügt wird, zwei neue, viel beständigere Salze: das eine dieser Salze enthält mehr Sauerstoff als MClO, das andere ist sauerstofffrei:

$$3MClO = MClO^3 + 2MCl.$$

Unterchlorigsaures Salz. Chlorsaures S. Chlormetall.

Ein Theil und zwar $^2/_3$ des unterchlorigsauren Salzes scheiden Sauerstoff aus, während der übrige Theil, das letzte Drittel, oxydirt wird [36]). Aus dem intermediären Körper RX entstehen die beiden

35) Die *chlorige Säure* $HClO^2$ ist in vielen Beziehungen (nach Millon, Brandau u. and.) der unterchlorigen Säure HClO sehr ähnlich; beide Säuren unterscheiden sich von $HClO^3$ und $HClO^4$ durch ihre Unbeständigkeit, die in ihrem Bleichvermögen hervortritt. Die beiden höheren Säuren besitzen kein Bleichvermögen. Andererseits ist die chlorige Säure $HClO^2$ der salpetrigen Säure HNO^2 analog. Das Anhydrid der unterchlorigen Säure Cl^2O^3 kennt man in reinem Zustande nicht, aber wahrscheinlich ist es dem Chlordioxyd ClO^2 beigemengt, das beim Einwirken von Salpeter- oder Schwefelsäure auf ein Gemisch von Berthollet's Salz mit leicht oxydirbaren Substanzen, wie NO, As^2O^3, Zucker und and. entsteht. Bekannt ist augenblicklich nur, dass reines Chlordioxyd ClO^2 (vgl. Anm. 39—43) beim Einwirken von Wasser (und Alkalien) allmählich in ein Gemisch von chloriger und unterchloriger Säure übergeht, sich also wie ein gemischtes Anhydrid verhält: $2ClO^2 + H^2O = HClO^3 + HClO^2$, analog dem Verhalten von NO^2 (das mit Wasser HNO^3 und HNO^2 bildet). Das Silbersalz $AgClO^2$ ist in Wasser wenig löslich. Nach den Untersuchungen von Garzarolli-Thurnlak und and. scheint das Oxyd Cl^2O^3 überhaupt nicht zu existiren

36) Der den Ausgangspunkt dieser Art von Verbindungen bildende Chlorwasserstoff erscheint schon als eine gesättigte Substanz, die sich direkt mit Sauerstoff nicht verbindet; trotzdem lässt sich indirekt zwischen die beiden, den Chlorwasserstoff bildenden Elemente noch eine bedeutende Menge von Sauerstoff einzwängen. Dasselbe geschieht auch in vielen anderen Fällen. Zu einem Grenzkohlenwasserstoffe lässt sich z. B. Sauerstoff zuweilen in bedeutender Menge addiren oder zwischen die Elemente desselben einschieben; so entsteht aus C^3H^8 beim Addiren mit drei Sauerstoffatomen ein Alkohol, das Glycerin $C^3H^5(OH)^3$. Aehnliche Beispiele werden wir auch noch weiterhin antreffen. Man erklärt dieses Verhalten gewöhnlich in der Weise, dass man den Sauerstoff als ein zweiwerthiges Element betrachtet, d. h. als ein solches, das sich mit zwei verschiedenen Elementen, wie Chlor, Wasserstoff und ähnlichen, verbinden kann. Der Sauerstoff lässt sich also immer zwischen je zwei mit einander verbundene Elemente einfügen, indem er mittelst einer seiner Affinitäten mit dem einem und mittelst der anderen mit dem zweiten Elemente in Verbindung tritt. Eine solche Vorstellung bringt übrigens nicht das Wesentliche der Sache zum Ausdruck, nicht einmal hinsichtlich der Chlorverbindungen allein. Da die unterchlorige Säure HOCl, d. h. Chlorwasserstoff, in welchen ein Sauerstoffatom eingeschoben ist, wie wir gesehen, eine sehr unbeständige Substanz ist, so wäre eigentlich zu erwarten, dass durch Addition von neuen Sauerstoffmengen noch unbeständigere Verbindungen entstehen müssten, weil nach der eben entwickelten Anschauung das Chlor und der Wasserstoff, die eine so beständige

Körper: R und RX^3, analog der Entstehung von Stickoxyd und Salpetersäureanhydrid (oder Salpetersäure) aus dem Salpetrigsäureanhydride: $3N^2O^3 = N^2O^5 + 4NO$. Das Salz $MClO^3$ entspricht der *Chlorsäure* $HClO^3$ und dem Berthollet'schen Salze $KClO^3$. Dasselbe Salz muss augenscheinlich auch beim direkten Einwirken von Chlor auf Aetzkali entstehen, wenn dieses in erwärmter Lösung angewandt wird, da zuerst RClO und dann erst $RClO^3$ gebildet wird: $6KHO + 3Cl^2 = KClO^3 + 5KCl + 3H^2O$. Das *Berthollet'sche Salz* lässt sich infolge seiner geringen Löslichkeit in kaltem Wasser von KCl leicht trennen [37]).

Verbindung bilden, hierbei weiter aus einander gerückt werden. Nun erweist es sich aber, dass die Verbindungen $HClO^3$ und $HClO^4$ viel beständiger sind. Uebrigens hat die Addition von Sauerstoff auch ihre Grenze; über eine bestimmte Menge hinaus lässt sich Sauerstoff nicht mehr addiren. Wenn obige Vorstellung richtig und nicht nur schematisch wäre, so dürfte bei der Addition von Sauerstoff keine Grenze erreicht werden, und es müssten um so unbeständigere Körper entstehen, je mehr Sauerstoff in die ununterbrochene Kette eingehen würde. Zu Schwefelwasserstoff lassen sich aber nicht mehr als vier Sauerstoffatome addiren, desgleichen auch zu Chlorwasserstoff und Phosphorwasserstoff. Die Ursache dieser Eigenthümlichkeit ist wol in den Eigenschaften des Sauerstoffs selbst zu suchen. Vier Sauerstoffatome scheinen die Fähigkeit zu besitzen ein Ganzes zu bilden, das mit zwei oder mehreren Atomen verschiedener anderer Substanzen z. B. mit Chlor und Wasserstoff, Wasserstoff und Schwefel, Natrium und Mangan, Phosphor und Metallen u. s. w. in Verbindung treten und relativ beständige Verbindungen, wie $NaClO^4$, Na^2SO^4, $NaMnO^4$, Na^3PO^4 und ähnl. bilden kann (vrgl. Kap. 10. Anm. 1).

37) Beim Einleiten von Chlor in eine *abgekühlte* Lösung von KHO bildet sich das Bleichsalz KCl + KClO, während beim Einleiten in eine *erwärmte* Lösung das Berthollet'sche Salz entsteht. Letzteres kann seiner geringen Löslichkeit wegen ein das Chlor einleitende Rohr leicht verstopfen; um dieses zu vermeiden wendet man ein in einen Trichter auslaufendes Rohr an.

In den Fabriken bereitet man gewöhnlich zur Darstellung des chlorsauren Kaliums oder des *Berthollet'schen Salzes* $KClO^3$ zuerst chlorsaures Calcium, indem man in Wasser, das Kalk suspendirt enthält, so lange Chlor unter schwachem Erwärmen einleitet, als es noch absorbirt wird. Man erhält dann in der Lösung ein Gemisch von Chlorcalcium und chlorsaurem Calcium. Zu dem noch warmen Gemische setzt man Chlorkalium zu und erhält beim Abkühlen durch doppelte Umsetzung im Niederschlage das chlorsaure Kalium, welches in kaltem Wasser, namentlich in Gegenwart anderer Salze wenig löslich ist: $Ca(ClO^3)^2 + 2KCl = CaCl^2 + 2KClO^3$. Im Laboratorium stellt man chlorsaures Kalium am besten durch Einleiten von Chlor in eine konzentrirte warme Lösung von Bleichkalk und nachheriges Zusetzen von Chlorkalium dar.

Das Berthollet'sche Salz krystallisirt gut in grossen, farblosen Tafeln. Seine Löslickkeit beträgt in 100 Theilen Wasser bei: 0°=3 Thl.; 20°=8 Thl.; 40°=14 Thl.; 60° = 25 Thl.; 80° = 40 Thl. $KClO^3$. Zum Vergleich sei die Löslichkeit des Chlorkaliums KCl angeführt; in 100 Thl. Wasser lösen sich davon bei: 0°=28 Thl; 20°=35 Thl.; 40° = 40 Thl.; 100° = 57 Thl. Von $KClO^4$ lösen sich bei 0° ungefähr 1 Thl.; bei 20° etwa $1^3/_4$ Thl. und bei 100° ungefähr 18 Thl. Beim Erwärmen schmilzt das chlorsaure Kalium (nach verschiedenen Beobachtern liegt die Schmelztemperatur zwischen 335° und 376°, nach den neueren Bestimmungen von Carnelley bei 359°) und zersetzt sich unter Ausscheidung von Sauerstoff; zunächst entsteht aber überchlorsaures Kalium, wie später dargelegt werden wird. Ein Gemisch von Ber-

Setzt man schwache Schwefelsäure zu einer Lösung von chlorsaurem Kalium, so wird *Chlorsäure* $HClO^3$ frei; dieselbe lässt sich aber nicht durch Destillation abscheiden, da sie sich hierbei zersetzt. Zur Darstellung der freien Säure muss chlorsaures Baryum durch Schwefelsäure zersetzt werden [38]). Letztere gibt mit dem Baryum einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum, während die freie Chlorsäure in Lösung bleibt. Die Lösung, die unter dem Rezipienten einer Luftpumpe eingedampft werden kann, ist farb- und geruchlos und wirkt wie eine starke Säure (sie sättigt NaHO, zersetzt Na^2CO^3, scheidet mit Zn Wasserstoff aus u. s. w.); aber schon beim Erwärmen über 40^0 zerfällt sie in Chlor, Sauerstoff und Ueberchlorsäure: $4HClO^3 = 2HClO^4 + H^2O + Cl^2 + O^3$. In stark konzentrirtem Zustande wirkt die Chlorsäurelösung so energisch oxydirend, dass sie organische Substanzen schon bei der Berührung entzündet. Jod, schweflige Säure und ähnliche oxydirbare Stoffe führt sie in die höheren Oxydationsstufen über, indem sie sich selbst zu Salzsäure desoxydirt. Chlorwasserstoffgas entwickelt mit der Chlorsäure (wie auch mit den niederen Chloroxysäuren) Chlor: $HClO^3 + 5HCl = 3H^2O + 3Cl^2$.

Bei vorsichtigem Einwirken von Schwefelsäure auf $KClO^3$ erhält man *Chlordioxyd* ClO^2 (Davy, Millon) [39]), ein sich leicht verflüs-

---

thollet'schem Salze mit Salpetersäure oder Salzsäure wird zum Oxydiren und Chloriren in Lösungen benutzt. Mit glühender Kohle zusammengebracht verpufft das Salz; gemischt mit Schwefel ($^1/_3$ des Gewichts vom $KClO^3$) verbrennt es diesen unter Explosion. Dasselbe geschieht mit vielen Schwefelmetallen und organischen Verbindungen. Solche Gemische mit chlorsaurem Kalium entzünden sich durch einen Tropfen konzentrirter Schwefelsäure. Bedingt wird dies Verhalten durch den grossen Sauerstoffgehalt des Berthollet'schen Salzes und die Leichtigkeit, mit welcher derselbe ausgeschieden wird. Ein Gemisch von 2 Thl. Berthollet'schen Salzes mit 1 Thl. Zucker und 1 Thl. gelben Blutlaugensalzes wirkt wie Schiesspulver, aber zu schnell, so dass es die Geschütze sprengt; ausserdem oxydirt es das Metall derselben. Das Natriumsalz $NaClO^3$ ist bedeutend löslicher, als das Kaliumsalz und daher auch schwerer von NaCl und anderen Beimengungen zu reinigen. Auch das Baryumsalz ist löslicher; in 100 Thl. Wasser lösen sich: bei $0° = 24$ Thl., $20° = 37$ Thl. und $80° = 98$ Thl.

38) Zur Darstellung des Salzes $Ba(ClO^3)^2H^2O$ bereitet man zuerst unreine Chlorsäure, sättigt sie mit Baryt und reinigt dann das Baryumsalz durch Krystallisation. Um aber, wenn auch unreine, doch freie Chlorsäure darzustellen, führt man das in $KClO^3$ enthaltene Kalium in unlösliches Salz über. Zu dem Zwecke setzt man der Lösung von Berthollet's Salz Weinsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure zu, da das saure weinsaure Kalium und das Kieselfluorkalium in Wasser kaum löslich sind, während die durch diese Säuren ausgeschiedene Chlorsäure sich leicht in Wasser löst.

39) Zur Darstellung von Chlordioxyd kühlt man 100 g H^2SO^4 durch ein Gemisch von Eis und Kochsalz, fügt allmählich 15 g pulverförmiges $KClO^3$ hinzu und destillirt vorsichtig zwischen 20° und 40°, indem man die übergehenden Dämpfe durch eine Kältemischung verflüssigt. Die Reaktion, die unter Explosion stattfinden kann, verläuft nach der Gleichung: $3KClO^3 + 2H^2SO^4 = 2KHSO^4 - KClO^4 + 2ClO^2 + H^2O$. Auf gefahrlose Weise erhielten Calvert und Davies das Chlordioxyd durch Erwärmen

sigendes Gas; verflüssigt siedet dasselbe bei $+ 10^0$. Seiner Dampfdichte nach (35, wenn $H = 1$) [40]) entspricht die Molekel des Chlordioxyds der Formel ClO^2. Im gasförmigen und flüssigen Zustande *explodirt* ClO^2 ebenso leicht wie Cl^2O (z. B. schon bei 60^0, bei Berührung mit organischen und pulverförmiger Körpern u. a.) und zerfällt in Cl und O^2; daher wirkt es in vielen Fällen oxydirend [41]), obgleich es (wie NO^2) selbst weiter oxydirbar ist [42]). In Wasser und Alkalien löst sich ClO^2 unter Bildung von chloriger und Chlorsäure: $2ClO^2 + 2KHO = KClO^2 + KClO^3 + H^2O$; es muss daher als ein intermediäres Oxyd [43]) zwischen den (unbekannten) Anhydriden der chlorigen und der Chlor-Säure betrachtet werden: $4ClO^2 = Cl^2O^3 + Cl^2O^5$.

Analog der Entstehung der Salze der Chlorsäure durch Oxydation der Salze der unterchlorigen Säure HClO, bilden sich auch die Salze der Ueberchlorsäure $HClO^4$ durch Oxydation der Salze der Chlorsäure $HClO^3$. Hier gelangen wir zu der höchsten Oxydationsstufe von HCl. Die *Ueberchlorsäure* $HClO^4$ ist die beständigste aller Sauerstoffsäuren des Chlors. Wenn geschmolzenes Berthollet'sches Salz zu schäumen und zu erstarren beginnt, nachdem es $^1/_3$ seines Sauerstoffs ausgeschieden, so entstehen Chlorkalium und überchlorsaures Kalium: $2KClO^3 = KClO^4 + KCl + O^2$.

Die Bildung des überchlorsauren Kaliums bei der Sauerstoff-Darstellung aus Berthollet'schem Salze lässt sich leicht beobachten, weil das Salz $KClO^4$ schwerer als $KClO^3$ schmilzt; es erscheint daher in der geschmolzenen Masse in Form von festen Theilchen.

---

eines Gemisches von $KClO^3$ mit Oxalsäure in einem Probirrohre (im Wasserbade auf 70°). $2KClO^3 + 3C^2H^2O^4 2H^2O = 2C^2HKO^4 + 2CO^2 + 2ClO^2 + 4H^2O$. Ein geringer Zusatz von Schwefelsäure beschleunigt die Reaktion.

40) Nach der Analogie mit NO^2 könnte man annehmen, dass bei niederen Temperaturen eine Verdoppelung der Molekeln zu Cl^2O^4 stattfinden müsste, da die Reaktionen von ClO^2 auf ein gemischtes Anhydrid der Säuren $HClO^2$ und $HClO^3$ hinweisen.

41) Infolge der Bildung von Chlordioxyd entzündet sich ein Gemisch von $KClO^3$ mit Zucker durch einen Tropfen Schwefelsäure. Dieses Gemisch wurde daher früher zur Herstellung der sogen. Tunkzündhölzchen benutzt und dient jetzt zuweilen als Zündmasse in Minen, in welchen die Schwefelsäure im gewünschten Momente mit dem Gemische zusammengebracht wird. Die Bildung von ClO^2 ermöglicht auch die Ausführung des lehrreichen Versuchs, Phosphor unter Wasser verbrennen zu lassen. Zu diesem Zwecke bringt man Phosphorstückchen mit chlorsaurem Kalium auf den Boden eines mit Wasser gefüllten Gefässes und lässt auf das Gemisch (durch einen langen Trichter) Schwefelsäure fliessen; der Phosphor verbrennt dann auf Kosten des entstehenden ClO^2.

42) $MnKO^4$ oxydirt ClO^2 zu Chlorsäure (Fürst).

43) Euchlorin, das Davy durch schwaches Erwärmen von $KClO^3$ mit HCl erhielt, ist ein Gemisch von ClO^2 mit Cl (Pebal). Das flüssige und gasförmige Chloroxyd, das Millon für Cl^2O^3 hielt, enthält wahrscheinlich ein Gemisch von ClO^2 (von der Dampfdichte 35), Cl^2O^3 (dessen Dampfdichte 59 sein muss) und Chlor (Dampfdichte 35,5), da seine Dampfdichte zu etwa 40 bestimmt wurde.



(Beim Einwirken einiger Säuren, z. B. Schwefel- oder Salpetersäure, bildet das Berthollet'sche Salz gleichfalls überchlorsaures Kalium). Infolge seiner geringen Löslichkeit in Wasser lässt sich das Kaliumsalz der Ueberchlorsäure leicht reinigen; alle anderen Salze dieser Säure lösen sich leicht und zerfliessen sogar an der Luft. Obgleich die Salze der Ueberchlorsäure mehr Sauerstoff enthalten, als die der Chlorsäure, so zersetzen sie sich, merkwürdiger Weise, schwerer und verpuffen mit Kohle sogar viel schwächer als die chlorsauren Salze. Schwefelsäure scheidet (bei Temperaturen nicht unter 100°) aus $KClO^4$ die flüchtige und ziemlich beständige Ueberchlorsäure aus, welche weder durch Schwefelsäure noch durch andere Säuren zersetzt wird, wie dies bei der Chlorsäure geschieht. Von allen Sauerstoffsäuren des Chlors lässt sich nur die Ueberchlorsäure destilliren [44]). Das gereinigte Hydrat $HClO^4$ ist eine farblose, sehr ätzende, an der Luft rauchende Flüssigkeit [45]) vom spezifi-

44) Konzentrirt man eine Lösung von Chlorsäure $HClO^3$ zuerst unter dem Rezipienten einer Luftpumpe über Schwefelsäure und destillirt sie dann, so bildet sich unter Ausscheiden von Chlor und Sauerstoff Ueberchlorsäure: $4HClO^3 = 2HClO^4 + Cl^2 + 3O + H^2O$. Roscoe zersetzte daher eine Lösung von $KClO^3$ direkt durch Kieselfluorwasserstoffsäure, filtrirte vom Niederschlage K^2SiF^6 ab, konzentrirte die Lösung von $HClO^3$ und erhielt dann bei der Destillation $HClO^4$ (vrgl. die folgende Anm.). Die Fähigkeit von $HClO^3$ in $HClO^4$ überzugehen lässt sich auch daraus ersehen, dass $KMnO^4$ durch eine Lösung von $HClO^3$, obgleich nur allmählich, entfärbt wird. Beim Zersetzen einer Lösung von $KClO^3$ durch den galvanischen Strom erhält man an der positiven Elektrode (wo sich Sauerstoff ausscheidet) $KClO^4$. Beim Einwirken des Stromes auf Lösungen von Cl^2 und Cl^2O bildet sich gleichfalls $HClO^4$. Die Ueberchlorsäure ist zuerst von Stadion, dann von Serullas dargestellt und von Roscoe untersucht worden.

45) Die Ueberchlorsäure, die man im freien Zustande beim Einwirken von Schwefelsäure auf ihre Salze erhält, kann aus ihrer Lösung sehr einfach durch Destillation abgeschieden werden, da sie flüchtig ist und bei der Destillation sich nur theilweise zersetzt. Die übergehende Lösung kann durch Verdunsten in einem offenen Gefässe konzentrirt werden. Bei der Destillation steigt die Temperatur auf 200° und man erhält dabei im Destillate das flüssige, sehr beständige Hydrat von der Zusammensetzung $HClO^4 2H^2O$. Vermischt man dieses Hydrat mit Schwefelsäure, so beginnt dessen Zersetzung bei 100°, wobei aber ein Theil der Säure ohne Zersetzung übergeht und in der Vorlage als krystallinisches Hydrat $HClO^4H^2O$ erscheint, das bei 50° schmilzt. Bei vorsichtigem Erwärmen zerfällt dieses Hydrat in $HClO^4$, d. h. in Ueberchlorsäure, die unter 100° überdestillirt, und in das flüssige Hydrat $HClO^4 2H^2O$. Man kann das Hydrat $HClO^4$ auch in der Weise erhalten, dass man chlorsaures Kalium mit der vierfachen Menge von starker Schwefelsäure übergiesst, vorsichtig destillirt und die im Destillat erscheinenden Krystalle des Hydrats $HClO^4 2H^2O$ nochmals überdestillirt. Isolirt lässt sich das Hydrat $HClO^4$ nicht destilliren, da es sich bei der Destillation so lange zersetzt, bis das beständigere Hydrat $HClO^4H^2O$ entsteht, das beim Destilliren in $HClO^4$ und $HClO^4 2H^2O$ zerfällt; dieses letztere Hydrat destillirt ohne Zersetzung. Es ist dies ein ausgezeichnetes Beispiel, das uns den Einfluss des Wassers auf die Beständigkeit von Verbindungen und auf die Eigenschaft des Chlors, Verbindungen vom Typus ClX^7 zu geben, demonstrirt, denn die Hydrate: $ClO^3(OH)$; $ClO^2(OH)^3$ und $ClO(OH)^5$ lassen sich alle auf diesen Typus zurückführen. Weitere Untersuchungen werden wahrscheinlich auch zur Entdeckung des Hydrates $Cl(OH)^7$ führen.

schen Gewichte 1,78 bei 15°. (Beim Aufbewahren zersetzt es sich zuweilen unter heftiger Explosion). Mit Kohle explodirt das Hydrat sehr heftig, ebenso mit Papier, Holz und anderen organischen Substanzen. Mit etwas Wasser zusammengebracht scheidet dieses Hydrat $HClO^4$ beim Abkühlen das krystallinische Hydrat $HClO^4H^2O$ aus, das schon viel beständiger ist. Noch beständiger ist das flüssige Hydrat $HClO^42H^2O$. In Wasser löst sich die Ueberchlorsäure in jedem Verhältniss und die Lösungen zeichnen sich durch ihre Beständigkeit aus [46]). Beim Glühen zersetzt sich die Ueberchlorsäure ebenso wie ihr Salz unter Ausscheiden von Sauerstoff [47]).

Vergleicht man das Chlor, als Element, nicht nur mit Stick-

---

46) Nach Roscoe ist das spezifische Gewicht von $HClO^4 = 1{,}782$ und von $HClO^4H^2O$ im flüssigen Zustande (bei 50°) = 1.811; die Verbindung von $HClO^4$ mit H^2O erfolgt also unter bedeutender Kontraktion.

47) Die Zersetzung von Salzen, die dem Berthollet'schen ähnlich sind, ist in den letzten Jahren ausführlich von Potilitzin und P. Frankland untersucht worden. Durch Zersetzen von chlorsaurem Lithium $LiClO^3$ z. B. konstatirte ersterer (nach der Menge von LiCl und O), dass anfangs die Zersetzung des geschmolzenen Salzes nach der Gleichung: $3LiClO^3 = 2LiCl + LiClO^4 + 5O$ verläuft und dass zuletzt das zurückbleibende Salz sich folgendermaassen zersetzt: $5LiClO^3 = 4LiCl + LiClO^4 + 11O$. Die aus seinen Versuchen gefolgerte Annahme, dass $LiClO^4$ sich zugleich mit $LiClO^3$ zersetzen kann, bewies Potilitzin durch direkte Versuche. Er sucht die Aufmerksamkeit hauptsächlich darauf zu lenken, dass die Zersetzungsreaktion von $KClO^3$ und ähnlichen Salzen, die eine endothermische Reaktion ist (vrgl. Kap. 3 Anm. 12) von selbst nicht vor sich gehen kann, sondern Zeit und Erhöhung der Temperatur erfordert, um ihr Ende zu erreichen. Hierdurch bestätigt es sich aufs Neue, dass das chemische Gleichgewicht nicht durch den Wärmeeffekt allein ausgedrükt werden kann.

P. Frankland und J. Dingwall zeigten (1887), dass ein Gemisch von $KClO^3$ mit zerstossenem Glas sich bei 448° (im Schwefeldampf) fast genau nach der Gleichung: $2KClO^3 = KClO^4 + KCl + O^2$ zersetzt, während das Salz für sich allein fast die doppelte Sauerstoffmenge ausscheidet, entsprechend der Gleichnng: $8KClO^3 = 5KClO^4 + 3KCl + 2O^2$. In Gegenwart von beigemengtem MnO^2 ist die Zersetzung von $KClO^4$ vollständig: $KClO^4 = KCl + 2O^2$. Ueberchlorsaures Kalium bildet aber bei seiner Zersetzung zuerst $KClO^3$, etwa nach der Gleichung: $7KClO^4 = 2KClO^3 + 5KCl + 11O^2$. Es ist jetzt zweifellos festgestellt, dass beim Erwärmen von $KClO^3$ das Salz $KClO^4$ entsteht, das bei seiner Zersetzung unter Sauerstoff-Ausscheidung wieder in das Salz $KClO^3$ übergeht.

Die Zersetzung des Berthollet'schen Salzes ist eine Reaktion, bei der Wärme entwickelt wird und welche infolgedessen leicht der Kontaktwirkung des Manganhyperoxyds und anderer Beimengungen unterliegt. So schwache Einflüsse, wie die des Kontakts, können, wie es auch in der That geschieht, bemerkbar werden, wenn die Reaktion entweder unter Wärmeentwickelung erfolgt (wie bei Knallgas, H^2O^2 und and.), oder wenn nur wenig Wärme absorbirt oder entwickelt wird (wie bei $H^2 + J^2$ und and.). Augenscheinlich kann das in solchen Fällen nicht sehr stabile Gleichgewicht schon durch eine geringe an den Berührungsflächen eintretende Veränderung gestört werden. Zum Verständniss des Verlaufs der Kontakterscheinungen genügt es, sich z. B. vorzustellen, dass an den Berührungsflächen die kreisförmige Bewegung der Atome in den Molekeln in eine ellyptische übergehe. Hierbei können zeitweise wieder schnell zerfallende besondere Verbindungen auftreten, deren Bildung jedoch die mitgetheilte Auffassung der Erscheinung nicht ändern kann.

stoff und Kohlenstoff, sondern auch mit allen anderen nichtmetallischen Elementen (mit den Metallen hat es so wenig gemein, dass es mit denselben nicht verglichen werden kann), so ergeben sich folgende Grund-*Eigenschaften der Halogene* oder Salzbildner: mit Metallen bildet das Chlor—Salze (wie NaCl und and.), mit Wasserstoff—die sehr energische, einbasische Säure HCl (deren Molekel ein H enthält); dasselbe Chlor kann aber Wasserstoff auch metaleptisch ersetzen; mit Sauerstoff bildet es Oxyde von saurem Charakter. Diese Eigenschaften des Chlors kommen auch den drei Elementen: Brom, Jod und Fluor zu, welche mit dem Chlor zu der natürlichen Familie der Halogene gehören. Jedes derselben hat seine Eigenheiten, seine individuellen Eigenschaften, durch welche es sich als einfacher Körper und in seinen Verbindungen von den übrigen unterscheidet, — denn sonst würden sie nicht selbstständige Elemente sein, — aber nach ein und denselben Hauptmerkmalen der Familie kann man aus dem Verhalten des einen Elementes das Verhalten der anderen voraussehen. Hierdurch erlangt man wieder die Möglichkeit, alle Verschiedenartigkeit der elementaren Eigenschaften leichter zu erfassen und die Elemente selbst in ein System zu bringen.

Um eine Richtschnur bei der Vergleichung der Elemente unter einander zu haben, muss man seine Aufmerksamkeit auf die Eigenschaften und Merkmale richten, durch welche sich die Elemente am meisten unterscheiden, weil nur unter dieser Bedingung die Vergleichung keine künstliche sein wird. Als wichtigste Eigenschaft der Elemente ist ihr *Atomgewicht* anzusehen, eine ganz zweifellos festgestellte Grösse, die bei den Elementen immer in Betracht zu ziehen ist. Den Halogenen kommen die folgenden Atomgewichte zu:

$$F = 19;\ Cl = 35{,}5,\ Br = 80;\ J = 128.$$

Alle physikalischen und chemischen Eigenschaften der einfachen Körper und ihrer entsprechenden Verbindungen müssen offenbar in einer gewissen Abhängigkeit von dieser Grundeigenschaft sein, wenn die Gruppirung in eine Familie naturgemäss ist. In Wirklicheit erweisen sich auch z. B. die Eigenschaften des Broms, dessen Atomgewicht dem Mittel der Atomgewichte des Chlors und Jods fast gleich kommt, als mittlere der Eigenschaften dieser beiden Elemente (Cl und J). Die zweite messbare Eigenschaft der Elemente ist ihre Werthigkeit oder die Fähigkeit *Verbindungen von bestimmter Form* zu bilden. In dieser Beziehung finden wir einen weit gehenden Unterschied zwischen den Halogenen und z. B. dem Kohlenstoffe oder dem Stickstoffe. Obgleich die Form ClO^2 den Formen NO^2 und CO^2 entspricht, so ist dieselbe nur für den Kohlenstoff die höchste, wie für den Stickstoff die Form N^2O^5; für das Chlor würde diese Form eine ganz andere sein, denn das Anhydrid der Ueberchlorsäure müsste, wenn es existensfähig wäre, die Zusammensetzung Cl^2O^7 besitzen. Ihren Verbindungsformen nach stimmen die Halo-

gene, wie auch alle anderen Elemente einer Familie oder Gruppe, vollkommen mit einander überein, wie dies aus den Wasserstoffverbindungen zu ersehen ist:

HF, HCl, HBr, HJ.

Ebenso verhält es sich auch mit den Sauerstoffverbindungen. Das Fluor bildet jedoch keine Verbindungen mit Sauerstoff, während das Brom und Jod, entsprechend $HClO^3$ und $HClO^4$ die Verbindungen $HBrO^3$ und $HBrO^4$, HJO^3 und HJO^4 geben. Durch Vergleichen der Eigenschaften dieser Säuren lässt sich sogar voraussehen, dass das Fluor keine Sauerstoffverbindungen bilden kann. Das Jod oxydirt sich nämlich leicht, z. B. durch Salpetersäure, während das Chlor direkt nicht oxydirt werden kann. Die Sauerstoffsäuren des Jods sind relativ beständiger, als die des Chlors, so dass im Allgemeinen gesagt werden kann, dass die Affinität des Jods zum Sauerstoff viel stärker ist, als die des Chlors. Das Brom steht auch hier in der Mitte. Beim Fluor lässt sich daher eine noch geringere Affinität zum Sauerstoff als beim Chlor erwarten — und bis jetzt ist keine Verbindung des Fluors mit Sauerstoff bekannt. Sollten einmal solche Verbindungen erhältlich werden, so werden sie jedenfalls sehr unbeständig sein. Das entgegengesetzte Verhalten zum Wasserstoff zeigen die Halogene. Die Affinität des Fluors zum Wasserstoff ist so stark, dass es das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, während die des Jods so gering ist, dass der Jodwasserstoff sich leicht zersetzt, sich nur schwierig bildet und in vielen Fällen wie ein Reduktionsmittel einwirkt.

Nach ihren Verbindungsformen sind die Halogene *monovalente oder einwerthige Elemente* im Verhältniss zu Wassersoff und siebenwerthige im Verhältniss zu Sauerstoff, wenn der Stickstoff im ersteren Falle als ein dreiwerthiges Element (da er NH^3 bildet) und im letzteren als ein fünfwerthiges (da er N^2O^5 gibt) und der Kohlenstoff im Verhältniss zu H und zu O (da er CH^4 und CO^2 bildet) als ein vierwerthiges Element betrachtet werden.

Da nicht nur die Sauerstoffverbindungen der Halogene, sondern auch ihre Wasserstoffverbindungen saure Eigenschaften besitzen, so sind die Halogene *Elemente* von ausschliesslich *säurebildendem Charakter*. Elemente wie Na, K, Ba geben nur Basen. Der Stickstoff bildet wol mit Sauersoff saure Oxyde, aber das Ammoniak besitzt die Fähigkeit mit Wasser ein Alkali zu geben, was auf einen schwach säurebildenden Charakter des Sticksoffs im Vergleich mit den Halogenen hinweist. Es gibt keine anderen Elemente mit so scharf entwickelten säurebildenden Eigenschaften, wie die Halogene.

Bei der Beschreibung der verschiedenen, die Halogene charakterisirenden Eigenheiten werden wir das oben angegebene allgemeine Verhalten derselben fortwährend bestätigt sehen.

Da das *Fluor* Wasser unter Ausscheidung von Sauerstoff (welcher Ozon bildet, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist) zersetzt: $F^2 + H^2O = 2HF + O$, so waren lange Zeit hindurch alle Versuche dasselbe mit Hilfe der gewöhnlichen Methoden in freiem Zustande darzustellen, vergeblich. So z. B. erhielt man beim Einwirken von HF auf MnO^2 und bei der Zersetzung einer Lösung von HF durch den galvanischen Strom an Stelle des erwarteten Fluors nur Sauerstoff oder ein Gemisch dieses letzteren mit Fluor. Beim Einwirken von Sauerstoff oder des galvanischen Stromes auf glühendes und geschmolzenes CaF^2 entwickelt sich wahrscheinlich etwas Fluor [48]), aber dasselbe wirkt dann bei der hohen Temperatur selbst auf Platin ein und wird absorbirt, so dass nur Sauerstoff zurückbleibt. Beim Einwirken von Chlor auf Fluorsilber in Gefässen aus natürichem Flussspath müsste gleichfalls freies Fluor auftreten, doch mengt sich dem entstehenden Gase immer Chlor bei. Durch Glühen von Fluorcerium, CeF^4, hatte wol auch Brauner freies Fluor erhalten ($2CeF^4 = 2CeF^3 + F^2$); aber alle diese Versuche, aus welchen nur hervorging, dass das Fluor ein Gas ist, das Wasser zersetzt und in vielen Fällen ebenso wie Chlor wirkt, ergaben nicht die Möglichkeit die Eigenschaften des Fluors selbt zu untersuchen. Zur Erreichung des Zieles durfte augenscheinlich bei den Versuchen kein Wasser zugegen sein und musste Temperatur-Erhöhung möglichst vermieden werden. Diesen Bedingungen genügte Moissan, als er im Jahre 1886 in einem U förmigen Platinrohre mit Hilfe eines galvanischen Stromes (von 20 der Reihe nach verbundenen Bunsenschen Elementen) auf -23^0 abgekühlten, verflüssigten Fluorwasserstoff zersetzte, dem er zur Leitungsfähigkeit etwas KF zugesetzt hatte. An der negativen Elektrode erhielt er Wasserstoff und an der positiven (aus Platiniridium) das Fluor als ein farbloses Gas, das Wasser unter Entwickelung von Ozon und HF zersetzte, mit Silicium sich direkt zu SiF^4 und mit Bor zu BF^3 verband. Auf Metalle wirkt aber das Fluor bei gewöhnlicher Temperatur relativ schwach ein, weil das zunächst entstehende Fluor-

---

48) Es ist anzunehmen, dass in diesem Versuche von Fremy, der Einwirkung von Sauerstoff auf $CaCl^2$ entsprechend, freies Fluor auftritt, dass aber gleichzeitig auch die entgegengesetzte Reaktion: $CaO + F^2 = CaF^2 + O$ verläuft, also eine Vertheilung von Ca zwischen O und F^2 stattfindet. Beim Einwirken einer starken Lösung von HF auf MnO^2 entsteht zweifellos MnF^4, welches in $MnF^2 + F^2$ zerfallen kann, wobei infolge des Einwirkens von F^2 auf Wasser wieder HF sich bildet; zugleich tritt wahrscheinlich auch die Affinität von MnF^2 zu 2HF in Wirkung. Bei den Versuchen (von Davy, Knox, Longet, Fremy, Gore und and.) zur Zersetzung von Fluormetallen (PbF^2, AgF, CaF^2 und anderen) durch Chlor kamen zweifellos auch Fälle von Vertheilung vor, indem ein Theil des Metalles sich mit Cl verband, während ein Theil des F ausgeschieden wurde, aber die Resultate waren nicht entscheidend. Aller Wahrscheinlichkeit nach hat schon Fremy das Fluor in Händen gehabt, nur nicht in reinem Zustande.

metall sie vor der weiteren Einwirkung schützt; von Eisen wird es dennoch vollständig absorbirt. Durch Kohlenwasserstoffe, z. B Naphta, sodann Alkohol wird das Fluor sofort unter Ausscheidung von HF absorbirt. Mit Wasserstoff verbindet es sich leicht unter starker Explosion zu HF [49]).

Von den Fluorverbindungen trifft man in der Natur ziemlich häufig in Gebirgsadern das in Wasser unlösliche Fluorcalcium CaF^2, das unter den Namen *Flussspath* (spathum fluoricum) bekannt ist [50]), seltener den *Kryolith*, eine Verbindung von Fluoraluminium mit Fluornatrium Na^3AlF^6 (die in grossen Massen in Grönland vorkommt). Dieselbe ist ebenso wie CaF^2 in Wasser unlöslich und gibt mit Schwefelsäure HF. In geringen Mengen ist das Fluor öfters sogar als Bestandtheil des Thierkörpers, im Blut, Harn, den Knochen aufgefunden worden. Die im Thierkörper enthaltenen Fluormetalle können nur mit der Nahrung eingeführt worden sein, sie müssen daher auch in den Pflanzen und im Wasser vorkommen. In der That werden auch im fliessenden Wasser und namentlich im Meerwasser immer Fluorverbindungen, wenn auch nur in geringer Menge, angetroffen.

Der *Fluorwasserstoff* oder die *Flusssäure* HF lässt sich aus dem

49) Nach Moissan erhält man das Fluor beim Einwirken des galvanischen Stromes auf geschmolzenes KHF^2. Unser chemisches Wissen befindet sich heute in einem Stadium, in welchem der Begriff des Elementes und seiner Eigenschaften viel allgemeiner ist, als der Begriff des einfachen Körpers. Dass jetzt auch das Fluor, als einfacher Körper, dem Versuche und der Beobachtung nicht entgangen ist und dass es gelungen ist dasselbe zu isoliren, ist eine nützliche und erfreuliche Thatsache, aber die Gesammtheit unserer allgemeinen chemischen Kenntnisse vom Fluor hat dadurch nur wenig gewonnen. Dagegen würde es sehr nutzbringend sein, wenn gegenwärtig das Fluor einer vergleichenden Untersuchung in Bezug auf Sauerstoff und Chlor unterzogen werden könnte; besonderes Interesse bieten die Erscheinungen der Vertheilung der mit einander unter verschiedenen Bedingungen und Verhältnissen konkurrirenden Elemente F^2 und O^2 oder F^2 und Cl^2.

50) Man nennt ihn Spath, weil er sehr oft in Krystallen auftritt, die eine deutliche Spaltbakeit zeigen Die Bezeichnung Flussspath erklärt sich durch seine Fähigkeit, beim Ausschmelzen von Metallen aus Erzen leicht schmelzbare Schlacken zu bilden, da er mit Kieselerde nach der Gleichung: $SiO^2 + 2CaF^2 = 2CaO + SiF^4$ reagirt. Die Verbindung SiF^4 ist ein Gas, während der Kalk mit weiteren Mengen SiO^2 einen glasartigen Fluss oder Schlacke bildet. Der Flussspath wird in Gebirgs- Gängen und Adern, zuweilen in ziemlich bedeutenden Massen, angetroffen. Er krystallisirt in Formen des regulären Systems, oftmals in sehr grossen, halbdurchsichtigen und farblosen oder verschiedenartig gefärbten Würfeln. Beim Erhitzen schmilzt er und krystallisirt wieder beim Abkühlen. In Wasser ist er unlöslich; sein spezifisches Gewicht ist 3,1. Beim Glühen von Flussspath in Wasserdämpfen erhält man Kalk und Fluorwasserstoff: $CaF^2 + H^2O = CaO + 2HF$. Mit Aetzkali oder Aetznatron oder sogar deren kohlensauren Verbindungen geschmolzen geht der Flussspath leicht in doppelte Umsetzungen ein, indem das Fluor sich mit Kalium oder Natrium und das Calcium mit Sauerstoff verbindet. In Lösungen erfolgt die Bildung von CaF^2 infolge seiner sehr geringen Löslichkeit, z. B.: $Ca(NO^3)^2 + 2KF = CaF^2$(im Niederschlage) $+ 2KNO^3$ (in Lösung). In 26000 Thl. Wasser löst sich nur 1 Theil Flussspath.

Flussspathe nicht in Glasretorten darstellen, weil Glas von dieser Säure angegriffen und zersetzt wird. Man erhält dieselbe in Blei- oder Platingefässen; letztere benutzt man zur Darstellung reiner Flusssäure, da Blei gleichfalls, wenn auch nur schwach, angegriffen wird; vor der weiteren Einwirkung schützt die zunächst entstehende Schicht von Fluorblei und schwefelsaurem Blei. Gepulverter Flussspath entwickelt mit starker Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur Dämpfe von Fluorwasserstoff, die an der Luft rauchen: $CaF^2 + H^2SO^4 = CaSO^4 + 2HF$. Bei 130° wird diese Zersetzung vollständig. Der hierbei entweichende Fluorwasserstoff lässt sich durch eine Kältemischung zu wasserfreier Säure verflüssigen. Leichter gelingt die Verflüssigung, wenn man in die abgekühlte Vorlage Wasser bringt, da der Fluorwasserstoff in kaltem Wasser leicht löslich ist.

Der verflüssigte wasserfreie Fluorwasserstoff siedet bei + 19°, hat das spezifische Gewicht 0,9849 bei 12,8° [51]) und löst sich in Wasser unter bedeutender Wärmeentwickelung zu einer konstant siedenden Lösung, die bei 120° überdestillirt, was also ganz analog der Verbindung des Chlorwasserstoffs mit Wasser ist. Das spezifische Gewicht dieser Lösung von der Zusammensetzung $HF12H^2O$ ist 1,15 [52]). Beim Destilliren einer mehr Wasser enthaltenden Lösung geht zuerst nur eine sehr schwache Lösung über. Sowol die Fluorwasserstoffsäure selbst, als auch ihre wässrige Lösung muss in Platingefässen aufbewahrt werden; doch können schwache Lösungen in Gefässen aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen z. B. Guttapercha oder selbst in mit Paraffin überzogenen Glasgefässen aufbewahrt werden. Auf Kohlenwasserstoffe und wachsartige Substanzen wirkt Fluorwasserstoff nicht ein, dagegen greift er Metalle, Glas, Porzellan und die meisten Gesteine an [53]). Auch Leder zer-

Als Fluorcalcium bildet Fluor, gewöhnlich aber nur in geringer Menge, einen Bestandtheil mehrerer Mineralien, z. B. der Apathite, deren Hauptmasse phosphorsaures Calcium bildet. Manche Apathite enthalten überhaupt kein Fluor, sondern nur Chlor; in anderen Fällen enthalten sie Fluor, wogegen der Chlorgehalt um eine äquivalente Menge verringert ist.

51) Es sind dies Daten von Gore. Bis auf −34° abgekühlter HF bleibt noch flüssig. Fremy erhielt wasserfreien Fluorwasserstoff, indem er glühendes PbF^2 durch Wasserstoff zersetzte oder das Doppelsalz HKF^2 erhitzte; letzteres krystallisirt leicht (in Würfeln) aus einer Lösung von HF, die zur Hälfte mit KHO oder K^2CO^3 gesättigt ist.

52) Diese Zusammensetzung entspricht dem Krystallhydrate $HCl\ 2H^2O$. Alle Eigenschaften der Flusssäure erinnern an die Salzsäure und man muss daher die relativ leichte Verflüssigung von HF (der bei + 19° siedet, HCl bei −35°) durch die bei niedrigen Temperaturen erfolgende Polymerisation zu H^2F^2 erklären: im flüssigen Zustand unterscheidet sich also HF vom HCl, bei welchem bis jetzt noch keine Polymerisations-Erscheinungen bemerkt worden sind.

53) Die zersetzende Einwirkung der Flusssäure auf Glas und ähnliche Kieselsäureverbindungen beruht auf der Reaktion zwischen HF und SiO^2 (welche später

frisst er und zeichnet sich durch seine Giftigkeit aus. Mit Flusssäure muss man daher immer in einem guten Zugschranke arbeiten, damit keine Dämpfe eingeathmet werden. Metalloide wirken auf Fluorwasserstoff nicht ein, aber alle Metalle, mit Ausnahme von Quecksilber, Silber, Gold und Platin und theilweise auch Blei, zersetzen ihn unter Entwickelung von Wasserstoff. Mit Basen verbindet sich Fluorwasserstoff direkt zu Fluormetallen und verhält sich überhaupt im Allgemeinen wie HCl. Dennoch sind auch deutliche individuelle Unterschiede vorhanden und zwar grössere als zwischen HCl, HBr und HJ. So z. B. sind die Silberverbindungen dieser drei Säuren in Wasser unlöslich, das Fluorsilber löst sich dagegen merklich. Umgekehrt ist CaF^2 in Wasser unlöslich, während $CaCl^2$, $CaBr^2$ und CaJ^2 sich nicht nur leicht lösen, sondern auch Wasser energisch anziehen, so dass $CaCl^2$ zum Trocknen von Gasen benutzt wird. Weder HCl, noch HBr oder HJ wirken auf Sand oder Glas, welche von HF aber unter Bildung von gasförmigem Fluorsilicium angegriffen werden. Die Halogenwasserstoffsäuren bilden mit Na oder K nur neutrale Salze, z. B. KCl, NaCl, der Fluorwasserstoff dagegen gibt auch saure Salze, z. B. HKF^2, (und beim Lösen von KF in flüssigem HF erhält man noch KHF^2 2HF). Diese letztere Eigenschaft hängt mit der Dampfdichte des Fluorwasserstoffes zusammen, die bei Zimmertemperatur nahe 20 ist, was der Formel H^2F^2 entspricht, wie Mallet zeigte (1881); beim Erwärmen findet aber Depolymerisation statt und die Dichte nähert sich 10, wie es die Formel HF verlangt [54]).

---

ausführlicher beschrieben werden wird), wobei gasförmiges SiF^4 entsteht: $SiO^2 + 4HF^4 = SiF + 2H^2O$. Die Kieselerde SiO^2 ist der bindende (saure) Bestandtheil des Glases und einer Masse von Gesteinen, die aus kieselsauren Salzen bestehen. Durch Entfernen der Kieselerde wird die Bindung aufgehoben. In der Technik und im Laboratorium benutzt man die Flusssäure um Zeichnungen, Theilungen und dgl. auf Glas einzuätzen.

Zum *Graviren auf Glas* bedeckt man dasselbe mit einer Schicht von Firniss, den man aus 4 Theilen Wachs und 1 Thl. Terpentinöl bereitet. Flusssäure wirkt auf den Firniss nicht ein; derselbe ist ziemlich weich und man kann auf ihm leicht mittelst eines Stahlstiftes bis auf das Glas gehende Zeichnungen machen. Das betreffende Glas bringt man dann in ein Bleigefäss mit Flussspath und Schwefelsäure. Letztere muss in bedeutendem Ueberschuss angewandt werden, weil in anderem Falle die Zeichnungen durchsichtig werden (infolge der Bildung von Kieselfluorwasserstoff). Nach genügender Einwirkung wird die Firnissschicht entfernt (durch Wegschmelzen) und die mit dem Stahlstift ausgeführten Zeichnungen erscheinen auf dem Glase als matte Linien. Man kann auch in der Weise verfahren, dass man ein Gemisch von Kieselfluormetall mit Schwefelsäure direkt auf das Glas aufträgt, wobei der entstehende HF gleichfalls eine matte Zeichnung hervorbringt. Im Laboratorium benutzt man die Lösung oder die Dämpfe von HF (oder auch Zusammenschmelzen mit KHF^2 oder NH^4F) zum Zersetzen von Kieselsäureverbindungen, welche in den gewöhnlichen Säuren unlöslich sind.

54) Mallet bestimmte die Dampfdichte des Fluorwasserstoffes (1881) bei 30° und 100°, bei letzterer Temperatur ist sie (1869) schon von Gore bestimmt worden.

Viel vollständiger ist die Analogie des Chlors mit den beiden anderen Halogenen: Brom und Jod. Nicht nur ihre Wasserstoffsäuren, sondern auch diese Halogene selbst ähneln dem Chlore in Vielem [55]); sogar die Eigenschaften der entsprechenden Metallverbindungen des Chlors, Broms und Jods zeigen sehr viel Gemeinschaftliches. So z. B. krystallisiren die Chloride, Bromide und Jodide des Natriums und Kaliums im regelmässigen System und sind in Wasser löslich; die Chloride des Aluminiums Magnesiums, und Baryums lösen sich in Wasser ebenso leicht, wie die Bromide und

---

Thorpe und Hambly führten (1888) 14 Bestimmungen zwischen 26° und 88° aus und zeigten, dass in diesen Temperaturgrenzen die Dichte allmählich abnimmt, analog den Dämpfen der Essigsäure, bei welchen dies schon längst genau festgestellt worden ist. Die Fähigkeit des HF sich zu H^2F^2 zu polymerisiren steht mit der Eigenschaft vieler Fluormetalle, mit HF Säuren zu bilden, in Verbindung; als Repräsentanten können hier KHF^2 und H^2SiF^6 angeführt werden. Diese Fähigkeit kommt auch dem HCl zu (der z. B. H^2PtCl^6 bildet, vgl. pag. 444); so dass auch hierin die Flusssäure sich den anderen Halogenwasserstoffsäuren nähert.

55) So z. B. verläuft der Versuch mit Rauschgold (Anm. 16) genau ebenso, wenn Br, wie wenn Cl angewandt wird. Sehr lehrreich ist der folgende Versuch, der die direkte Vereinigung der Halogene mit Metallen demonstrirt: wirft man ein kleines Aluminiumstückchen in flüssiges Brom, so schwimmt das Aluminium auf diesem und erst nach einiger Zeit tritt die Reaktion ein, bei der Wärme, Licht und Bromdämpfe entwickelt werden. Ein glühendes Aluminiumstückchen geräth auf der Oberfläche des Bromes in sehr schnelle Bewegung und das entstehende $AlBr^3$ löst sich im Ueberschusse des Broms. Auf diese Weise wird nach Gustavson das Gemisch von Br mit $AlBr^3$ dargestellt, welches so leicht metaleptisch reagirt, selbst in den Fällen, wenn das Brom allein keine Metalepsie bewirken kann oder wenn es zu langsam wirkt, wie z. B. auf Benzol (C^6H^6). Fügt man diesen Kohlenwasserstoff tropfenweise zu $AlBr^3$ haltigem Brome, so entwickelt sich sofort viel HBr und es bilden sich Metalepsie-Produkte. Nach, Gustavson wird diese leichte Reaktionsfähigkeit durch die Eigenschaft des $AlBr^3$, mit den entstehenden Reaktionsprodukten unbeständige Verbindungen zu bilden, bedingt.

Zur Vergleichung bringen wir hier einige thermochemische Daten (nach Thomsen) für die analogen Wirkungen von: 1) Chlor, 2) Brom und 3) Jod auf verschiedene Metalle. Das Halogenatom bezeichnen wir durch X und setzen das Zeichen + zwischen die auf einander wirkenden Substanzen. Alle Zahlen bezeichnen Tausende Calorien und beziehen sich auf das Molekulargewicht in Grammen und auf gewöhnliche Temperatur:

	1	2	3		1	2	3
$K^2 + X^2$	211	191	160	$Ca + X^2$	170	141	—
$Na^2 + X^2$	195	172	138	$Ba + X^2$	195	170	—
$Ag^2 + X^2$	59	45	28	$Zn + X^2$	97	76	49
$Hg^2 + X^2$	83	68	48	$Pb + X^2$	83	64	40
$Hg + X^2$	63	51	34	$Al + X^3$	161	120	70

Die latente Verdampfungswärme der Molekulargewichtsmenge Br^2 beträgt ungefähr 7,2 und beim Jod 6,0 Tausend W. E., während die latente Erstarrungswärme des Broms Br^2 ungefähr 0,3 und des Jods J^2 3,0 Tausend W. E. beträgt. Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass der Unterschied in den Verbindungswärmen nicht von dem verschiedenen Aggregatzustande abhängt. Joddämpfe entwickeln z. B. mit Zn bei der Bildung von ZnJ^2: 49 + 8 + 3 oder etwa 60 Tausend W. E., also $1^1/_2$ mal weniger als $Zn + Cl^2$.

Jodide dieser Metalle. Ebenso wie Silber- und Bleichlorid, so sind auch die Bromide und Jodide des Silbers und Bleis in Wasser kaum löslich. Ausserdem zeigen auch die Sauerstoffverbindungen des Broms und Jods eine sehr grosse Analogie mit den entsprechenden Verbindungen des Chlors. Der unterchlorigen Säure entsprechend ist eine unterbromige Säure bekannt, deren Salze gleichfalls bleichende Eigenschaften besitzen. Sehr ähnlich unter einander sind die höheren Sauerstoffsäuren des Jods, Broms und Chlors und auch deren Salze. Das Jod ist im Jahre 1811 von Courtois in der Asche (Varec) von Meeresalgen entdeckt und bald darauf von Clément, Gay-Lussac und Davy erforscht worden. Das Brom entdeckte Balard 1826 in der Mutterlauge des Meerwassers und unterwarf es auch der Untersuchung. *Brom* und Jod finden sich, wie das Chlor, in Verbindung mit Metallen im Meerwasser. Die Menge der Brom- und namentlich der Jodmetalle ist jedoch im Meerwasser so gering, dass ihre Gegenwart nur durch empfindliche Reagentien nachgewiesen werden kann [56]). Bei der Salzgewinnung aus dem Meerwasser bleiben die darin enthaltenen Brommetalle in den Mutterlaugen zurück, aus denen sie auch gewonnen werden können; doch geschieht dies in der Technik nur selten, weil andere, viel reichere Quellen zur Gewinnung des Broms bekannt sind Brom und Jod kommen auch in Verbindung mit Silber zugleich mit Chlorsilber als seltene Erze hauptsächlich in Amerika vor. Einige mineralische Heilquellen (Kreuznach, Staraja-Russa) enthalten Brom- und Jodmetalle, aber immer zugleich mit viel Chlornatrium. Die oberen Schichten des Stassfurter Steinsalzes (Kap. 10), welche zur Darstellung von Kaliumsalzen benutzt werden, enthalten gleichfalls Brommetalle [57]). Diese Letzteren sammeln sich bei den Krystallisationen der Kaliumsalze in den letzten Mutterlaugen an, welche heute (sowie das Wasser einiger amerikanischer Quellen) die Hauptmasse des Broms liefern. Aus einem Gemisch der Lösungen von Brom- und Chlormetallen lässt sich das Brom leicht ausscheiden, da es vom Chlor aus seinen Verbindungen mit Na, Mg, Ca und anderen Metallen verdrängt wird. Eine farblose Lösung von Brom- und Chlormetallen nimmt beim Einleiten von Chlor eine orangegelbe Färbung infolge von sich ausscheidendem Brome an [58]). Auf ähnliche Weise kann das Brom auch

56) Ein Liter Meerwasser enthält ungefähr 20 Gramm Chlor und 0.07 Gr. Brom. Im Todten Meere ist die Brommenge etwa 10 mal grösser.

57) Stassfurter Karnallit enthält jedoch kein Jod.

58) Chlor darf aber nicht in zu grossem Ueberschusse angewandt werden, weil dann das Brom chlorhaltig wird. Das Brom des Handels enthält auch öfters Chlor in Form von Chlorbrom. In Wasser löst sich Chlor leichter als Brom und kann daher vermittelst desselben von letzterem getrennt werden. Zur Darstellung von reinem Brom wird das käufliche Brom mit Wasser gewaschen, mittelst Schwefelsäure getrocknet und destillirt, wobei nur die bei 58° übergehenden Antheile aufgefangen werden. Dann wird es grosstentheils in KBr übergeführt, zu dessen Lösung der

fabrikmässig dargestellt werden. Einfacher ist es aber zu der bromhaltigen Mutterlauge direkt etwas Manganhyperoxyd und Schwefelsäure zuzusetzen; hierdurch wird ein Theil des Chlors in Freiheit gesetzt, welches dann das Brom verdrängt.

Brom ist eine *dunkelbraune Flüssigkeit*, die braune Dämpfe entwickelt und einen schädlich wirkenden, schweren und erstickenden Geruch besitzt; daher stammt auch seine Benennung (vom griechischen Worte βρῶμος — Gestank). Der Dampfdichte nach enthält die Brommolekel Br^2. Beim Abkühlen erstarrt das Brom zu graubraunen Schüppchen, die dem Jode ähnlich sind. Die Schmelztemperatur des reinen Broms ist — 7,05° [59]). Die Dichte des flüssigen

Rest des Broms zugesetzt wird, um das beigemengte Jod auszuscheiden, das durch Schütteln mit CS^2 entfernt wird. Wird nun das auf diese Weise erhaltene KBr mit MnO^2 und H^2SO^4 erwärmt, so erhält man Brom, das kein Jod mehr enthält; letzteres kommt übrigens auch in einigen Handelssorten nicht vor, wie z. B. im Stassfurter Brom. Wenn man einen Theil von jodfreiem Brome in KBr und den anderen in $KBrO^3$ überführt, so bildet ihr Gemisch (in dem durch die Gleichung gegebenen Verhältnisse) bei der Destillation mit Schwefelsäure wieder Brom: $5KBr + KBrO^3 + 6H^2SO^4 = 6KHSO^4 + 3H^2O + 3Br^2$. Um vollkommen chlorfreies Brom zu erhalten, löst man es in einer konzentrirten Lösung von Bromcalcium und fällt es dann durch einen Ueberschuss von Wasser; hierbei verliert das Brom alles Chlor, da dieses mit $CaBr^2$ Chlorcalcium bildet.

59) Ueber die Schmelztemperatur des Broms wurden lange Zeit widersprechende Angaben gemacht. Einige (Regnault, Pierre) gaben — 7° bis — 8° an. Andere (Balard, Liebig, Quincke, Baumhauer) — 20° bis — 25°. Dank aber den in letzter Zeit (1885) ausgeführten Untersuchungen, namentlich von Ramsay und Young ist es jetzt sicher festgestellt, dass die Schmelztemperatur des reinen Broms zweifellos bei — 7° liegt. Diese Zahl ergibt sich nicht nur aus direkten Versuchen (die von Van der Plaats bestätigt worden sind), sondern auch aus der Bestimmung der Dampftension des Broms. Für festes Brom beträgt bei t° die Tension p in Millimetern:

$p =$	20	25	30	35	40	45 mm.
$t =$	— 16°,6	— 14°	— 12°	— 10°	— 8°,4	— 7°,0

Für flüssiges Brom:

$p =$	50	100	200	400	600	760 mm.
$t =$	— 5,0	+ 8°,2	23°,4	40°,4	51°,9	58°,7

Beide Kurven schneiden sich bei — 7,05°. Ramsay und Young bemerkten ausserdem bei der Vergleichung der Dampftension vieler Flüssigkeiten (z. B. der Daten im Kap. 2 Anm. 27), dass das Verhältniss der gleichen Tensionen entsprechenden, absoluten Temperaturen (d. h. t + 273) für jedes Paar von Substanzen sich in Abhängigkeit von t *geradlinig verändert*; sie bestimmten daher bei den angeführten Tensionen p das Verhältniss von t + 273 für Wasser und Brom, wobei sie fanden, dass die Geraden, welche dieses Verhältniss für das flüssige und feste Brom ausdrücken, sich gleichfalls bei 7,05° schneiden. Für festes Brom ist z. B.:

$p =$	20	25	30	35	40	45
$273 + t =$	256,4	259	261	263	264,6	266
$273 + t' =$	295,3	299	302,1	304,8	307,2	309,3
$c =$	1,152	1,154	1,157	1,159	1,161	1,163,

t' bezeichnet die Temperaur des Wassers, welche der Tension der Dämpfe p entspricht, und c das Verhältniss von 273+t zu 273+t'. Die Grösse c lässt sich augenscheinlich mit grosser Genauigkeit durch die Gerade $c = 1,1703 + 0,0011$ t ausdrücken. Auf dieselbe Weise erhält man für flüssiges Brom im Verhältniss zu Wasser:

Broms beträgt bei 0° 3,187 und bei 15° etwa 3,0. Die Siedetemperatur liegt bei 58,7°. Zur Reinigung wird das Brom gewöhnlich destillirt. Das Brom ist, wie auch das Chlor, in Wasser löslich: 1 Theil erfordert bei 5° 27 Theile Wasser und bei 15° 29 Thl. Die wässrige Bromlösung hat eine gelblich-rothe Farbe und scheidet beim Abkühlen auf — 2° Krystalle aus, die auf eine Brommolekel 10 Mol. Wasser enthalten [60]). Alkohol löst Brom in grösserer Menge und Aether in noch bedeutenderer. Aber in diesen Lösungen entstehen mit der Zeit Reaktionsprodukte des Broms mit diesen organischen Lösungsmitteln. Wässrige Lösungen von Brommetallen lösen gleichfalls viel Brom auf.

Was das *Jod* anbetrifft, so wird es fast ausschliesslich aus den Mutterlaugen gewonnen, die nach der Krystallisation des Chilisalpeters $NaNO^3$ und beim Auslaugen der Asche von Seepflanzen oder Algen zurückbleiben. Diese Pflanzen, welche durch die Fluth im Ocean an die Küsten von Frankreich, England und Spanien, zuweilen in bedeutenden Mengen, geworfen werden, gehören meist verschiedenen Arten von Fucus, Laminaria und ähnlicher Gattungen an. Die geschmolzene Asche dieser Algen nennt man in Schottland Kelp und in der Normandie Varec. Das in den Algen in bedeutender Menge angesammelte Jod bleibt, wenn dieselben verbrannt (oder der trocknen Destillation unterworfen) werden, in der Asche zurück, die hauptsächlich Salze des Kaliums, Natriums nnd Calciums enthält. Die Metalle sind in den Algen als Salze organischer Säuren enthalten, welche beim Verbrennen zersetzt werden und kohlensaures Kalium und Natrium bilden. Die Asche der Seepflanzen enthält daher kohlensaures Natrium oder Soda, welche nun ausgelaugt, d. h. in warmem Wasser gelöst wird. Beim Eindampfen solcher Laugen scheiden sich Soda und andere Salze aus und man erhält eine Mutterlauge, welche Chlor, Brom und Jod in Verbindung mit Metallen, namentlich aber viel Chlor und Jod enthält. 13000 Kilogr. Asche (Varec) geben ungefähr 1000 Kilo Soda und 15 Kilo Jod.

$c' = 1{,}1585 - 0{,}00057\,t$. Diese Geraden schneiden sich in der That entsprechend der Temperatur — 7,06°, wodurch von Neuem diese Schmelztemperatur des Broms bestätigt wird. Auf diese Weise lässt sich bei dem heutigen Zustande unserer Kenntnisse die Schmelztemperatur genau feststellen und *kontroliren*. Auch für das Jod bestimmten Ramsay und Young diese festen Punkte auf dieselbe Weise.

60) Die von Paterno und Nasini (nach der Methode von Raoult, vrgl. Kap. 1 Anm. 49) über die Eisbildung in wässrigen Bromlösungen angestellten Beobachtungen ergaben (— 0°,115 bei einem Gehalt von 1,391 Gr. Brom in 100 Gr. Wasser), dass das Brom in der Lösung als Molekel Br^2 enthalten ist. Aehnliche mit Jod angestellte Versuche ergaben für verschiedene Lösungsmittel Jodmolekeln von verschiedener Zusammensetzung.

Bakhuis Rozeboom untersuchte das Bromhydrat ebenso ausführlich, wie das Chlorhydrat (Anm. 9 u. 10). Die Temperatur, bei der das Hydrat vollständig zerfällt, ist +6,2°, die Dichte des Hydrats $Br^2 10H^2O$ beträgt 1,49.

Die Ausscheidung des Jods aus den Mutterlaugen geht desswegen verhältnissmässig so leicht vor sich, weil das Jod aus dem Jodkalium und seinen anderen Verbindungen mit Metallen durch Chlor verdrängt wird. Aus Jodnatrium wird das Jod nicht nur durch Chlor, sondern auch durch Schwefelsäure ausgeschieden. Beim Einwirken auf ein Jodmetall setzt Schwefelsäure Jodwasserstoff in Freiheit, der sich aber leicht zersetzt, namentlich in Gegenwart von Substanzen, die Sauerstoff ausscheiden können, wie z. B. Chromsäure, salpetrige Säure und selbst Eisenoxydsalze [61]). Das frei gesetzte Jod scheidet sich wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser als Niederschlag aus. Um reines Jod zu erhalten, genügt es beim Sublimiren desselben die ersten und letzten Antheile zu entfernen und nur die mittleren aufzusammeln. Das Jod geht aus seiner Dampfform direkt in den krystallinischen Zustand über und setzt sich in den kälteren oder abgekühlten Theilen des Apparates in tafelförmigen Krystallen von schwarzgrauer Farbe und metallischem Glanze an.

Das spezifische Gewicht der Jodkrystalle ist 4,95. Es schmilzt bei 114° und siedet bei 184° [62]), seine Dämpfe entstehen aber schon bei viel niedrigerer Temperatur. Von der violetten Farbe dieser Dämpfe hat das Jod seinen Namen erhalten (ἰοειδής-violett). Der Geruch des Jods erinnert an den charakteristischen Geruch der unterchlorigen Säure; sein Geschmack ist scharf und herb. Auf die Haut und verschiedene Organe wirkt das Jod zerstörend und wird vielfach in der Medizin des Reizes wegen, den es auf die Haut ausübt, benutzt. Geringe Jodmengen färben die Haut gelb oder braun; diese Färbung verschwindet nach einiger Zeit, theilweise infolge der Ver-

---

61) Die Reaktion entspricht überhaupt der Gleichung: $2HJ + O = J^2 + H^2O$, wenn der Sauerstoff einer Substanz entnommen wird, die ihn leicht ausscheidet. Die den höheren Oxydations- oder Chlorirungsstufen entsprechenden Verbindungen bilden daher mit HJ oftmals niedere Verbindungsstufen. Eisenoxyd Fe^2O^3 ist die höhere, FeO die niedere Oxydationsstufe; ersterer entspricht FeX^3, letzterer FeX^2; dieser Uebergang geht nun unter dem Einflusse von HJ vor sich. Die Verbindungen des Kupferoxyds CuO oder CuX^2 geben mit HJ Verbindungen, die dem Oxydul Cu^2O oder CuX entsprechen. Selbst die der höheren Stufe SO^3 entsprechende Schwefelsäure kann in dieser Weise auf HJ einwirken und die niedere Stufe SO^2 bilden. Noch leichter erfolgt die Freisetzung des Jods aus HJ unter dem Einflusse von Substanzen, welche Sauerstoff ausscheiden können. In der Praxis wendet man die verschiedensten Oxydationsmethoden an, um Jod aus sauren Flüssigkeiten, die z. B. Schwefelsäure und HJ enthalten, auszuscheiden. Am öftesten benutzt man dazu die höheren Stickstoffoxyde, welche dabei in NO übergehen. Man kann zur Ausscheidung von J aus HJ sogar mit HJO^3 einwirken. Diese Reaktionen, bei denen HJ oxydirt wird, haben ihre Grenze, da unter bestimmten Bedingungen, namentlich in schwachen Lösungen das frei werdende Jod selbst oxydirend wirken kann, indem es den Halogencharakter hervorkehrt, was gelegentlich noch in Betracht gezogen werden wird.

62) Zur vollkommenen Reinigung löste Stas das Jod noch in einer konzentrirten Lösung von KJ und fällte es dann durch Zugiessen von Wasser (s. Anm. 58).



flüchtigung des Jods. Wasser löst nur $\frac{1}{5000}$ Th. Jod. Hierbei entsteht eine braune Lösung, welche bleichende Eigenschaften besitzt, aber in viel geringerem Grade, als es beim Brom und Chlor der Fall ist. Wasser, das Salze und namentlich Jodmetalle in Lösung enthält, löst Jod schon in viel bedeutenderer Menge zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Reiner Alkohol löst nur wenig Jod und erhält dadurch eine braune Farbe; wenn aber im Alkohol geringe Mengen von Jodverbindungen, z. B. Jodäthyl gelöst sind, so nimmt die Löslichkeit des Jods bedeutend zu [63]). Aether löst Jod in grösserer Menge als Alkohol; besonders leicht löst sich aber Jod in flüssigen Kohlenwasserstoffen, in Schwefelkohlenstoff und in Chloroform. Eine geringe Jodmenge verleiht dem Schwefelkohlenstoff eine rosa Färbung, eine etwas grössere färbt ihn violett. Chloroform (wenn es keinen Alkohol enthält) wird durch wenig Jod gleichfalls rosa gefärbt. Dieses Verhalten erlaubt es, die Gegenwart geringer Mengen ausgeschiedenen Jods zu entdecken (z. B. mittelst Cl aus KJ). Zur Entdeckung des Jods kann auch die blaue Färbung benutzt werden, die freies Jod mit *Stärke* gibt.

Beim Vergleichen der vier einfachen Körper: Fluor, Chlor, Brom und Jod ergibt sich, dass sie als Beispiel von ähnlichen Substanzen dienen können, welche sich nach ihren physikalischen Eigenschaften in derselben Reihenfolge ordnen lassen, in der sie ihrem Atom- und Molekulargewicht nach stehen. Dem zunehmenden Molekulargewichte dieser Reihe entsprechend, beobachtet man ein immer grösseres spezifisches Gewicht, eine höhere Schmelz- und Siedetemperatur und eine ganze Reihe von Eigenschaften, die von dieser Aenderung der Grundeigenschaft abhängig sind. Ein grösseres Atomgewicht muss auch eine grössere gegenseitige Anziehung der Molekeln, und folglich auch eine schwierigere Trennung derselben bedingen. Sehr anschaulich zeigen dies polymere Körper; so z. B. sind die Kohlenwasserstoffe von der Formel C^nH^{2n} zunächst gasförmige Körper: C^2H^4, C^3H^6, sodann bei grösserem Molekulargewichte Flüssigkeiten, z. B. C^5H^{10}, C^7H^{14} u. s. w. und bei dessen

63) Die Löslichkeit des Jods in Lösungen, die Jodmetalle und überhaupt Jodverbindungen enthalten, kann einerseits darauf hinweisen, dass das Stattfinden eines Lösungsvorganges durch die Aehnlichkeit zwischen dem Lösungsmittel und dem sich Lösenden bedingt wird (pag. 80) und andrerseits als indirekter Beweis der Richtigkeit der Vorstellung von den Lösungen dienen, welche wir im 1-ten Kapitel entwickelten, da es in vielen Fällen bereits gelungen ist aus solchen Lösungen unbeständige Polyjodverbindungen, analog den Krystallhydraten, darzustellen. Es verbindet sich z. B. Tetramethylammonium $N(CH^3)^4J$ mit J^2 und J^4. Sogar die Lösung von J^2 in einer gesättigten KJ-Lösung weist auf die Bildung von Spuren der bestimmten Verbindung KJ^3 hin. Der Lösung von KJ^3 in Alkohol entzieht CS^2 kein Jod, obgleich aus einer alkoholischen Jod-Lösung dieses Halogen durch CS^2 ausgezogen wird (Girault, Jörgensen). Die Unbeständigkeit solcher Verbindungen ist der Unbeständigkeit vieler Krystallhydrate, z. B. $HCl\ 2H^2O$, analog.

weiterer Zunahme endlich feste Körper. Dasselbe Verhältniss finden wir bei den vier eben angeführten elementaren Körpern. Das Chlor siedet im freien Zustande schon bei — 35°, Brom bei ungefähr + 60° und Jod erst bei über + 180°. Nach dem Gesetze von Avogadro-Gerhardt sind die Dampfdichten der Elemente im gasförmigen Zustande den Atomgewichten proportional. Wie die Atomgewichte verhalten sich nun bei den Halogenen wenigstens annähernd auch die spezifischen Gewichte im flüssigen (und festen) Zustande. Beim Dividiren des Atomgewichtes des Chlors (35,5) durch sein spezifisches Gewicht im flüssigen Zustande (1,3) erhält man das Volum = 27; dasselbe Volum ergibt sich auch für das Brom $\frac{80}{3,1} = 26$ und das Jod $\frac{127}{4,9} = 26$ [64]).

Die Brom- und Jodmetalle verhalten sich in den meisten Fällen analog den entsprechenden Chlormetallen [65]), aber Chlor verdrängt Brom und Jod, und Brom setzt wiederum Jod in Freiheit; dieses Verhalten benutzt man zum Ausscheiden der beiden letzteren Halogene. Nach den Untersuchungen von Potilitzin (1880) kann jedoch auch *umgekehrt* Chlor durch Brom verdrängt werden und zwar sowol in Lösungen, als auch beim Erhitzen von Chlormetallen in einer Atmosphäre von Bromdämpfen, wobei eine Vertheilung des Metalls zwischen den Halogenen (nach der Lehre Berthollet's) stattfindet, aber in der Weise, dass der grössere Theil des Metalles zum Chlore übergeht, was auf eine stärkere Affinität des Chlors zu Metallen im Vergleich mit Brom und Jod deutet [66]).

---

64) Dass die Atomvolume der Halogene selbst einander gleichkommen ist um so bemerkenswerther, als in allen Halogenverbindungen das Volum beim Ersetzen von Fluor durch Chlor, Brom und Jod grösser wird. Das Volum von NaF z. B. (das man durch Dividiren des spezifischen Gewichts in das durch die Formel ausgedrückte Gewicht erhält) beträgt etwa 15, von NaCl 27, von NaBr 34 und von NaJ 41. Das Volum von $SiHCl^3$ ist 82, das der entsprechenden Verbindung des Broms 108 und der des Jods 122. Das spezifische Gewicht der Lösung, z. B. von $NaCl + 200H^2O$ ist 1,0106 bei $\frac{15°}{4°}$, das Volum beträgt also $\frac{3658,5}{1,0106} = 3620$; hieraus folgt, dass das Volum von NaCl in der Lösung = 3620 — 3603 (das Volum von 200 H^2O) = 17 ist. In einer gleichen Lösung beträgt das Volum von NaBr = 26 und von NaJ = 35.

65) Immer aber übertrifft die Dichte (und sogar das Volum, vrgl. Anm. 64) der Bromverbindungen die der Chlorverbindungen, während die Jodverbindungen eine noch grössere Dichte besitzen. Dasselbe zeigen auch viele andere Beziehungen, die Jodverbindungen sieden z. B. höher, als die entsprechenden Chlorverbindungen u. s. w.

66) Potilitzin zeigte, dass beim Erwärmen verschiedener Chlormetalle mit äquivalenten Brommengen in zugeschmolzenen Röhren immer eine Vertheilung des Metalls zwischen den Halogenen stattfindet und dass im Endprodukte die durch Brom ersetzte Chlormenge den Atomgewichten der angewandten Metalle proportional und der Valenz derselben umgekehrt proportional ist. Im Gemische NaCl + Br z. B. werden von 100 Th. Chlor 5,54 Th. in AgCl + Br dagegen 27,28 Th. Chlor durch Brom ersetzt. Diese Zahlen verhalten sich wie 1: 4,9 und die Atomgewichte Na:

Uebrigens verhalten sich diese beiden letzteren zu Metalloxyden zuweilen ebenso, wie Chlor. Gay-Lussac beobachtete beim Glühen von K^2CO^3 in Joddämpfen (wie auch in Chlor) ein Ausscheiden von Sauerstoff und Kohlensäuregas: $K^2CO^3 + J^2 = 2KJ + CO^2 + O$. Die umgekehrte Reaktion zwischen Halogen und Sauerstoff erfolgt aber beim Br und J noch leichter, als beim Chlor. Aus

---

Ag = 1: 4,7. Geht man von einer Chlorverbindung MCl^n aus, so beträgt bei der Einwirkung von nBr die Ersetzung in Procenten ausgedrückt $4 \frac{M}{n^2}$ (M ist das Atomgewicht des Metalls). Dieses Gesetz ist aus Beobachtungen an den Chlorverbindungen von Li, Na, K, Ag (n = 1); Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Hg, Pb (n=2), Bi (n = 3), Sn (n = 4) und Fe^2 (n = 6) abgeleitet worden.

Die Bestimmungen *Potilitzin's* ergeben nicht nur eine glänzende Bestätigung der *Lehre Berthollet's*, sondern bilden auch den ersten Versuch zu einer direkten Bestimmung der Affinität einfacher Körper unter Anwendung des Verdrängungsverfahrens (seit 1879 sind keine ähnlichen Bestimmungen publicirt worden). Das Hauptziel seiner Untersuchung bestand jedoch in der Absicht, festzustellen, dass die Verdrängung in den Fällen vor sich geht, in welchen Wärme absorbirt wird; dass Wärme absorbirt werden muss, folgte daraus, dass alle Brommetalle bei ihrer Bildung weniger Wärme entwickeln, als Chlormetalle (vgl. die Daten in der Anm. 55). Von den anderen Beobachtungen Potilitzin's auf diesem Gebiete sind noch die folgenden hervorzuheben.

Vergrössert man die angewandte Brommenge, so nimmt auch die Menge des verdrängten Chlors zu. Wenn z. B. auf eine Molekel NaCl — 1 und 4 Aequivalente Brom einwirken, so beträgt die Menge des verdrängten Chlors in Procenten: 6,08 resp. 12,46 und beim Einwirken von 1, 4, 9, 16, 25 und 100 Molekeln Brom auf eine Molekel $BaCl^2$: 7,8; 17,6; 23.5; 31,0; 35,0 und 45 Procent. Lässt man äquivalente Chlorwasserstoff-Mengen auf Brommetalle in zugeschmolzenen Röhren und unter Ausschluss von Wasser bei 300° einwirken, so sind die Procentmengen des durch Chlor verdrängten Broms bei doppelten Umsetzungen zwischen einwerthigen Metallen den Atomgewichten umgekehrt proportional. Bei NaBr + HCl z. B. beträgt die Verdrängung 21 pCt., bei KCl = 12 und bei AgCl = 4¼ pCt. In wässriger Lösung verläuft die Erscheinung, obgleich sie durch die Mitwirkung des Wassers komplizirt wird, im Wesentlichen in derselben Weise. Auch bei gewohnlicher Temperatur verlaufen die Reaktionen schon von selbst in beiden Richtungen, aber mit verschiedener *Geschwindigkeit*. Beim Einwirken einer schwachen Lösung von Chlornatrium (1 Aequiv. in 5 Litern) auf Bromsilber betrug die ersetzte Brommenge nach 6½ Tagen 2,07 pCt., mit KCl=1,5 pCt. Beim Einwirken eines Ueberschusses von Chlormetall nimmt die Grösse des Austausches zu; mit 4 Aequiv. KCl erreichte sie in 9 Tagen 4,95 pCt.; beim Einwirken von 9 Gr. NaCl auf 1,1 Gr. AgBr wurden in 13 Tagen 9,69 pCt. Brom ersetzt. Diese Umwandlungen gehen gleichfalls unter Absorption von Wärme vor sich.

Die umgekehrten Reaktionen, bei denen Wärme entwickelt wird, verlaufen unvergleichlich schneller, gehen aber gleichfalls nur bis zu einer bestimmten Grenze; bei der Reaktion AgCl + RBr z. B. entstehen in verschiedener Zeit die folgenden Procentmengen AgBr:

Stunden:	2	3	22	96	120
K	79,82	87,4	88,22	—	94,21
Na	83,63	90,74	91,70	95,49	—

Folglich verlaufen die unter Entwickelung von Wärme stattfindenden Reaktionen unvergleichlich schneller, als die umgekehrten. Vergleich man die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktionen mit der sich entwickelnden Wärmemenge, so findet

BaJ^2 wird z. B. das Jod beim Glühen durch Sauerstoff verdrängt. (Ausserdem wird die Reaktion durch die leichtere Oxydationsfähigkeit von J im Vergleiche mit Cl verwickelter). Wenn Jodaluminium im Sauerstoffstrome direkt verbrennt (Deville und Trost), und man dasselbe Verhalten auch beim Chloraluminium, wenn auch weniger scharf, beobachtet, so weist dies auf die geringere Affinität der Halogene zu solchen Metallen hin, die nur schwache Basen bilden. Noch mehr gilt dieses für die Metalloide, welche Säuren bilden und mit Sauerstoff viel mehr Wärme ausscheiden, als mit den Halogenen. Aber in allen diesen Fällen ist die Affinität (und die entwickelte Wärmemenge) beim Jod und Brom geringer, als beim Chlor, wahrscheinlich schon desswegen, weil das Atomgewicht des Jods und Broms grösser ist; die übrigen Eigenschaften der Atome aller Halogene sind einander ähnlich. Deutlicher als im Verhalten zu den Metallen tritt der geringere Energievorrath des Jods und Broms im Verhalten der Halogene zu Wasserstoff hervor. Im gasförmigem Zustande treten alle Halogene mehr oder weniger leicht mit Wasserstoff in direkte Substitution ein, so z. B. in Gegenwart von Platinschwamm, wobei Halogenwasserstoffsäuren HX entstehen, die aber durchaus nicht die gleiche Beständigkeit zeigen: am beständigsten ist HCl, am wenigsten beständig HJ, während HBr in der Mitte steht. Um HCl auch nur theilweise zu zersetzen, ist schon eine sehr starke Hitze erforderlich, während HJ sich im Lichte schon bei Zimmertemperatur und beim Erhitzen sehr leicht zersetzt. Die Reaktion: $J^2 + H^2 = HJ + HJ$ ist daher leicht umkehrbar; folglich ist eine Grenze vorhanden und HJ dissoziirt leicht [67]). Zur Zersetzung von 2HCl in $H^2 + Cl^2$ braucht man,

---

man zwischen den entsprechenden Daten eine vollständige Uebereinstimmung. Bei der Reaktion zwischen AgCl und KBr werden 3,5 Tausend W. E. entwickelt und die Geschwindigkeit derselben in den ersten zwei Stunden findet ihren Ausdruck in der Bildung von 79,8 pCt. Bromsilber. Beim Einwirken von NaBr auf AgCl entwickeln sich 4,3 Taus. W. E, und die Geschwindigkeit der beiden ersten Stunden beträgt 83,2 pCt. Diese der Geschwindigkeit entsprechenden thermischen Zahlen trifft man auch bei anderen Verbindungen. Hieraus folgt, dass die thermischen Zahlen nicht der ganzen Arbeit der Affinität, sondern nur den Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktionen proportional sind. Es erklärt dies auch, warum man auf Grund von thermischen Zahlen die Richtung der Hauptreaktion voraussehen, nicht aber voraussagen kann, in welcher Richtung die Reaktion nicht verlaufen wird.

67) Die *Dissoziation des Jodwasserstoffs* ist von Hautefeuille und dann von Lemoine ausführlich untersucht worden. Aus den Untersuchungen des Letzteren soll Folgendes mitgetheilt werden. Bei 180° findet eine merkliche, aber langsame Zersetzung von HJ statt; mit der Zunahme der Temperatur nimmt auch die Geschwindigkeit zu und die Zersetzungs-Grenze wird weiter gerückt Ebenso verhält es sich auch mit der umgekehrten Reaktion, d. h J^2 und H^2 bilden 2HJ nicht nur unter dem Einfluss von Platinschwamm, welcher zugleich die Zersetzung beschleunigt (Corenwinder), sondern auch von selbst, jedoch langsam. Die Grenze der um-

nach direkten Messungen der sich entwickelnden Wärmemenge zu urtheilen, 44 Tausend W. E. (da bei der Bildung von HCl 22 Taus. W. E. entwickelt werden). Bei der Zersetzung von 2HBr in $H^2 + Br^2$ beträgt der Wärmeverbrauch, wenn man das Brom in dampfförmigen Zustande erhält, gegen 24 Taus. W. E. Bei Zersetzung von 2HJ in $H^2 + J^2$ (in Dampfform) aber findet keine Aufnahme, sondern eine *Entwickelung* von etwa 3 Tausend W. E. statt [68]), was zweifellos in ursächlichem Zusammenhange mit der

kehrbaren Reaktion bleibt dieselbe sowol in Gegenwart, als auch in Abwesenheit von Platinschwamm. Durch Vergrösserung des Druckes wird die Reaktion der Bildung von HJ sehr beschleunigt; analog wirkt auch der Platinschwamm, indem er die Gase verdichtet. Unter Atmosphärendruck erreicht die Zersetzung von HJ bei 250° die Grenze erst nach mehreren Monaten, bei 430° in einigen Stunden. Bei 250° beträgt die Grenze ungefähr 18 pCt der Zersetzung, d. h. dass von 100 Theilen Wasserstoff in HJ gegen 18 pCt. bei dieserTemperatur ausgeschieden werden können, aber auch nicht mehr (die Dissoziationsgrösse ergibt sich aus der ausgeschiedenen Wasserstoffmenge, die leicht gemessen werden kann), bei 440° entsprechen 29 pCt. der Grenze. Wenn aber der Druck, unter welchem 2HJ in $H^2 + J^2$ übergehen $4\frac{1}{2}$ Atmosphären ist, so beträgt die Grenze bei 250° 24 pCt. und unter 5 Atmosphären 29 pCt. Der geringe Einfluss des Druckes auf die Dissoziation von HJ (vrgl. N^2O^4, Kap. 6 Anm. 46) wird dadurch bedingt, dass bei der Reaktion: $2HJ = J^2 + H^2$ keine Volumänderung vor sich geht und dass die wahrscheinlich vorhandenen Unterschiede durch Abweichungen vom Gesetze Boyle-Mariotte's bestimmt werden. Zur Veranschaulichung des Einflusses der Zeit führen wir die folgenden sich auf 350° beziehenden Zahlen an: 1) Bei der Reaktion $H^2 + J^2$ blieben nach 3 Stunden 88 pCt. Wasserstoff im freien Zustande: nach 8 St. 69 pCt., nach 34 St. 48 pCt., nach 76 St. 29 pCt. und nach 327 St. 18,5 pCt. H^2. 2) Umgekehrt wurden bei der Zersetzung von 2HJ: nach 9 St. 3 pCt. und nach 250 St. 18,5 pCt. H^2 frei. Setzt man einen Ueberschuss von Wasserstoff zu, so wird die Zersetzungs-Grenze enger oder die Menge des aus $J^2 + H^2$ entstehenden HJ wird grösser, wie dies nach der Lehre Berthollet's auch erwartet werden muss (Kap. 10). Ohne eine Beimengung von Wasserstoff zerfallen 26 pCt. HJ bei 440°, dagegen zweimal weniger. wenn man H^2 beimengt. Wenn daher eine unbegrenzte Wasserstoffmenge zugesetzt wird, so findet keine Zersetzung von HJ statt. Sehr begünstigt wird die Zersetzung von HJ durch das Einwirken von Licht. Bei gewöhnlicher Temperatur zerfallen unter der Einwirkung des Lichts 80 pCt. HJ, während bei Abhaltung des Lichtes diese Zersetzungsgrenze erst durch sehr hohe Temperaturen erreicht werden kann. Durch den Einfluss von Licht, Platinschwamm und Beimengungen im Glase (namentlich von Na^2SO^4, welches auf HJ zersetzend einwirkt) wird die Untersuchung sehr erschwert, aber zugleich lässt sich ersehen, dass bei solchen Reaktionen wie $2HJ = J^2 + H^2$, bei denen die Wärmetönungen sehr gering sind, verschiedene nebensächliche, schwache Einflüsse tiefgehende Aenderungen im Verlaufe der Erscheinung hervorrufen können. (Anm. 47).

68) Die thermischen Bestimmungen von Thomsen (bei 18°) ergaben in Tausenden Calorien: $Cl + H = +22$; HCl+Aq (d. h. beim Auflösen von HCl in viel Wasser)$= +17,3$ und folglich $H + Cl + Aq = +39,3$; (zu Angaben in Molekeln müssen diese Zahlen verdoppelt werden); $Br + H = +8,4$; $HBr + Aq = 19,9$; $H + Br + Aq = +28,3$. Die Verdampfung von Br^2 verbraucht, nach Berthelot, 7,2; folglich $Br^2 + H^2 = 16,8 + 7,2 = + 24$, wenn man Br^2, um es mit Cl^2 zu vergleichen in Dampfform nimmt. $H + J = -6,0$; $HJ + Aq = +19,2$; $H + J + Aq = 13,2$, da aber nach Berthelot die Schmelzwärme von $J^2 = 3,0$ und die Verdampfungs-

Beständigkeit von HCl, der leichten Zersetzbarkeit von HJ und den dazwischen liegenden Eigenschaften von HBr steht. Es lässt sich daher erwarten, dass das Chlor Wasser unter Entwickelung von Sauerstoff zersetzt, während das Jod dies nicht bewirken kann [69]), obgleich es aus den Oxyden des Kaliums und Natriums Sauerstoff ausscheidet, da die Affinität dieser Metalle zu den Halogenen sehr bedeutend ist. Aus demselben Grunde zersetzt Sauerstoff leicht HJ, namentlich wenn er in Verbindungen auftritt, die ihn leicht ausscheiden können (z. B. ClHO, CrO^3 und and.). Ein Gemisch von $4HJ + O^2$ entzündet sich bei Berührung mit einem glühenden Körper und bildet Wasser und J^2. Ein Tropfen rauchender Salpetersäure entzündet sich in einer Atmosphäre von HJ unter Entwickelung eines Gemisches brauner Dämpfe von NO^2 und violetter Joddämpfe. In Gegenwart von Alkalien und viel Wasser kann aber das Jod auch oxydirend wirken (wie das Chlor), d. h. es kann Wasser zersetzen, indem hierbei die Affinität von HJ zum Alkali und Wasser ebenso förderlich einwirkt, wie die der Schwefelsäure beim Zersetzen von Wasser durch Zink. Am deutlichsten tritt die relative Unbeständigkeit von HJ erst im gasförmigen Zustande hervor, denn beim Lösen in Wasser entwickeln die Halogenwasserstoffsäuren so viel Wärme, dass ihre Lösungen einander viel näher stehen. Man ersieht dies auch aus den thermochemischen Daten, indem bei der Bildung von HX in Lösung (in viel Wasser) aus den *gasförmigen* einfachen Körpern die fol-

---

wärme 6,0 Tausend W. E. beträgt, so ist $J^2 + H^2 = -2.6,0 + 3 + 6 = -3,0$, wenn das Jod in Dampfform genommen wird. Berthelot gibt aber auf Grund seiner eigenen Bestimmungen + 0,8 Taus. W. E. Solche Widersprüche kommen in der Thermochemie, bei der Unvollkommenheit der vorhandenen Methoden, nicht selten vor und werden durch die Nothwendigkeit bedingt, die zu Grunde liegenden Zahlen auf Umwegen erlangen zu müssen. Um z. B. die Wärmetönung von H + J zu bestimmen zersetzte Thomsen eine schwache KJ-Lösung durch gasförmiges Chlor und erhielt bei dieser Reaktion + 26,2, woraus er nach den bereits bekannten Wärmetönnngen der Reaktionen KHO + HCl, KHO + HJ und Cl + H in wässrigen Lösungen die Daten für H + J + Aq und dann, da die für HJ + Aq bekannt waren, die Wärmetönung von J + H ableitete. Offenbar können sich auf diese Weise die nicht zu vermeidenden Fehler summiren.

69) Nach Berthollet's Lehre und den Beobachtungen von Potilitzin muss übrigens angenommen werden, dass Spuren der langsamen Zersetzung von Wasser durch Jod wol vorhanden sein können. In diesem Sinne erklärt sich die Beobachtung von Dossios und Weith über die nach Monaten eintretende Zunahme der Löslichkeit des Jods in Wasser, welche durch allmählige die Bildung von HJ bedingt wird. Entzieht man einer solchen Lösung das Jod durch Schwefelkohlenstoff, so lässt sich nach Einwirkung von N^2O^3 vermittelst Stärke noch Jod in der Lösung entdecken. Es ist anzunehmen, dass viele ähnliche Reaktionen, die viel Zeit erfordern und in geringen Mengen vor sich gehen, bis jetzt der Beobachtung entgangen sind, da immer noch an der allgemeinen Giltigkeit der Lehre Berthollet's gezweifelt wird und häufig nur die thermochemische Seite der Reaktionen in Betracht gezogen oder der Einfluss der Zeit und der Masse ausser Acht gelassen wird.

genden Wärmemengen entwickelt werden: bei HCl 39, HBr 32 und HJ 18 Tausend W. E. [70]). Besonders deutlich zeigt sich dies aber in der Aehnlichkeit der wässrigen Lösungen von HBr und HJ mit Lösungen von HCl, sowol in Bezug auf die Fähigkeit Hydrate und rauchende, konstant siedende Lösungen zu geben, als auch auf die Eigenschaft, mit Basen in Reaktion zu treten, Haloidsalze zu bilden u. s. w.

Bromwasserstoff und *Jodwasserstoff* können daher, wie aus dem eben Mitgetheilten folgt, in gasförmigem Zustande nicht unter allen den Bedingungen, unter denen HCl entsteht, dargestellt werden. Dieselben Erscheinungen, wie bei NaCl, erfolgen z. B. beim Vermischen von Schwefelsäure mit einer Lösung von NaJ (wobei theilweise HJ entsteht, jedoch Alles in Lösung bleibt); vermischt man aber starke Schwefelsäure mit NaJ, so zersetzt der Sauerstoff derselben den frei werdenden HJ unter Bildung von Jod: $H^2SO^4+2HJ=2H^2O+SO^2+J^2$. Diese Reaktion verläuft in Gegenwart einer grossen *Masse* von Wasser (2000 Th. auf 1 Th. SO^2) in umgekehrter Richtung. Hierin offenbart sich nicht nur die Affinität des HJ zu Wasser, sondern auch der direkte Einfluss des Wassers auf die Richtung einer chemischen Reaktion, die unter dessen Mitwirkung stattfindet, [71]). Aus den entsprechenden Haloidsalzen ist es daher leicht (durch Einwirken von H^2SO^4), gasförmigen HCl zu erhalten, nicht aber HBr und HJ, isolirt als Gase [72]). Zur Darstellung der Letzteren sind andere Methoden erforderlich, vor allem Anwesenheit von Sauerstoff entziehenden Substanzen, da derselbe HBr und HJ leicht zersetzen kann. H^2S, Phosphor und ähnliche Mittel, die selbst leicht Sauerstoff entziehen, führen daher Brom und Jod in Gegenwart von Wasser in HBr und HJ über. Beim Einwirken von Phosphor z. B. geht im Wesentlichen aller Sauerstoff des Wassers zum Phosphor über und die Reaktion führt zur Bildung von HBr und HJ; eine Verwickelung entsteht aber infolge der Umkehrbarkeit der Reaktionen, der in Wirkung tretenden Affinität zum Wasser und anderer Umstände, die sich aus der Lehre Berthollet's erklären. H^2S wird durch Chlor (und auch Brom) direkt unter Bildung von 2HCl und Schwefel zersetzt und zwar sowol im gasförmigen Zustande, als auch in Lösung; beim Jod erfolgt aber die Reaktion nur in schwachen wässrigen Lösungen, wenn der Affinität des Jods zum Wasserstoff

---

70) Auf Grund der Angaben in Anm. 68.

71) Zahlreiche ähnliche Fälle bestätigen das in den Anmerkungen 27 und 28 im 10-ten Kapitel Ausgesprochene.

72) Störend wirkt die Desoxydations-Fähigkeit der Schwefelsäure. Flüchtige Säuren gehen selbst mit HBr und HJ in die Vorlage über. Von den nicht flüchtigen und nicht reduzirend wirkenden Säuren üben viele nur eine schwache Einwirkung aus (wie H^3PO^4) oder bleiben ganz ohne Wirkung (wie H^3BO^3).



die Affinität des HJ zum Wasser zu Hilfe kommt. Im gasförmigen Zustande wirkt Jod auf H^2S nicht ein [73]), während Schwefel gasförmigen HJ zersetzen kann, wobei H^2S und eine Verbindung von Schwefel mit Jod entstehen, aus welcher durch Wasser HJ entwickelt wird [74]). Leitet man aber Schwefelwasserstoff in Wasser, in dem Jod suspendirt ist, so geht die Reaktion: $H^2S + S = 2HJ + S$ so lange vor sich, als die Lösung verdünnt bleibt und, wenn Jod zugesetzt wird, bis eine Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure annähernd von der Zusammensetzung $2HJ + 4J^2 + 9H^2O$ entsteht (nach Bineau); auf eine solche Lösung bleibt H^2S, trotz der Gegenwart von viel freiem Jod, ohne Einwirkung. Durch Einleiten von H^2S in Wasser mit darin suspendirtem Jod lassen sich daher nur schwache HJ-Lösungen darstellen [74bis]).

Zur Darstellung [75]) von gasförmigem HBr oder HJ ist die Re-

---

73) Dieses entspricht den thermochemischen Daten, denn, sind alle Substanzen im *gasförmigen* Zustande (für S beträgt die Schmelzwärme 0,3 und die Verdampfungswärme 2,3), so erhält man: $H^2 + S = + 4{,}7$; $H^2 + Cl^2 = + 44$ $H^2 + Br^2 = + 24$ und $H^2 + J^2 = - 3$ Tausend W. E. Bei Bildung von H^2S wird folglich weniger Wärme entwickelt, als bei Bildung von HCl und HBr, aber mehr als bei der von HJ. In schwachen Lösungen beträgt die Bildungswärme von: $H^2 + S + Aq = + 9{,}3$ Taus. W. E., also weniger, als bei der Bildung aller Halogenwasserstoffsäuren, da H^2S mit Wasser nur wenig Wärme entwickelt. In schwachen Lösungen wird daher H^2S durch Chlor, Brom und Jod zersetzt.

74) Es sind hier die drei Elemente: H, S und J, welche untereinander gepaarte Verbindungen bilden können: HJ, H^2S und SJ; letztere entsteht in verschiedenen Verhältnissen. In solchen Fällen offenbart es sich, wie verwickelt die Aufgaben der chemischen Mechanik sind. Nur die Betrachtung der einfachsten Fälle kann augenscheinlich den Schlüssel zur Lösung der verwickelteren Aufgaben liefern. Andrerseits erhellt aus den auf den letzten Seiten angeführten Beispielen, dass ohne Erfassen der Bedingungen des chemischen Gleichgewichts wir zu keinem Verständnisse der chemischen Erscheinungen gelangen können. Die Möglichkeit zur Lösung der vorstehenden Aufgabe scheint gegeben zu sein, wenn man Berthollet folgt, aber die Arbeit in dieser Richtung hat in den letzten Jahrzehnten kaum begonnen und es muss noch Vieles erklärt und das Versuchsmaterial, welches fortwährend anzutreffen ist, zuerst gesammelt werden. Die neuere Chemie wird sich zweifellos zunächst an die Lösung dieser beiden Aufgaben machen. Durch die Mittheilung der vorhandenen Kenntnisse über die Halogene beabsichtige ich, auf solche Aufgaben und auf die Methoden hinzuweisen, deren Befolgung zu Aufklärungen führen könnte. Der Raum des Buches erlaubt es aber nicht, alle Aufgaben dieser Art in den Kreis der Betrachtung zu ziehen.

74 bis) Im Wesentlichen dasselbe geschieht, wenn SO^2 in schwacher Lösung mit Jod — HJ und Schwefelsäure bildet. Beim Eindampfen geht die umgekehrte Reaktion vor sich. Ueberall treten im Gleichgewicht befindliche Systeme auf und es offenbart sich die Rolle des Wassers.

75) Die Methoden der Bildung und Darstellung von Verbindungen sind nichts anderes. als partielle Beispiele chemischer Einwirkungen. Wenn die chemische Mechanik besser und vollständiger als jetzt bekannt wäre, so könnten alle Arten der Darstellung mit allen Einzelheiten (in Bezug auf Wassermenge, Temperatur, Masse, Druck u. s. w.) vorausgesehen werden. Die Erforschung der praktischen

aktion zwischen Phosphor, Halogen und Wasser am passendsten, wenn von letzterem nicht zu viel genommen wird (denn sonst lösen sich HJ und HBr) und wenn das Halogen allmählich zu dem mit Wasser angefeuchteten Phosphor zugesetzt wird. Bringt man in einen Kolben rothen Phosphor, den man mit Wasser anfeuchtet, und giesst dann tropfenweise Brom zu (aus einem mit Glashahn versehenen geschlossenen Trichter), so erfolgt eine reichliche und gleichmässige Entwickelung von Bromwasserstoffgas [76]). Zur Darstellung von HJ setzt man in einem Kolben mit 10 Theilen (trocknen) Jods 1 Theil gewöhnlichen (gelben) trocknen Phosphors zu, indem man den Kolben schüttelt; die Reaktion geht (unter Entwickelung von Licht und Wärme) ruhig vor sich, und wenn die Masse des entstandenen Jodphosphors erkaltet ist, so giesst man zu derselben aus einem Glastrichter mit Glashahn tropfenweise Wasser zu, wobei die Entwickelung von HJ sogar ohne Erwärmen erfolgt. Zur Erklärung dieser Darstellungsmethode genügt es in Erinnerung zu bringen, dass Chlorphosphor mit Wasser HCl bildet. Dasselbe geschieht bei der Bildung von Jodwasserstoff: der Sauerstoff des Wassers geht zum Phosphor und der Wasserstoff zum Jod über: $PJ^3+3H^2O=PH^3O^3+3HJ$ [77]).

Darstellungs-Methoben ist daher einer der Wege zur Erforschung der chemischen Mechanik. In der Einwirkung von Jod auf Phosphor und Wasser liegt ein gleicher Fall vor (vergl. Anmerkung 74), der aber noch verwickelter wird infolge der Möglichkeit der Bildung einer Verbindung von PH^3 mit HJ und ausserdem infolge der Entstehung von PJ^2 und PJ^3 und der Affinität des HJ und der Säuren des Phosphors zum Wasser. Das theoretische Interesse, das die Frage des Gleichgewichts in allen möglichen Verwickelungen bietet, ist natürlich sehr bedeutend; es tritt aber in den Hintergrund vor dem unmittelbaren Interesse, eine praktische Methode zum Isoliren von Substanzen und zum Benutzen derselben entsprechend den Bedürfnissen des Menschen zu finden. Erst nach Befriedigung dieser Bedürfnisse und in dem Maasse, wie dieselben befriedigt werden, können andere Interessen in Betracht kommen, welche wieder ihren Einfluss auf jene ausüben müssen. Daher halte ich es zwar für zeitgemäss auf das theoretische Interesse, welches die Frage vom chemischen Gleichgewichte bietet, hinzuweisen, suche aber die Hauptaufmerksamkeit des Lesers in diesem Werke auf die chemischen Interessen hinzulenken.

76) HBr erhält man beim Einwirken von Brom auf Paraffin bei 180° und, nach Gustavson's Vorschlag, durch tropfenweises Zugiessen von Brom (dem man vortheilhaft etwas $AlBr^3$ zugibt) zu Anthracen (ein fester Kohlenwasserstoff des Steinkohlentheers). Balard stellte HBr durch Einwirkung von Bromdämpfen auf feuchte Stücke gewöhnlichen Phosphors dar. Flüssiges Phosphortribromid, das man direkt aus P und Br erhält, entwickelt beim Einwirken von Wasser gleichfalls einen HBr-Strom. Auch Bromkalium (und — natrium) bildet beim Einwirken von Schwefelsäure in Gegenwart von Phosphorstücken HBr, während HJ hierbei zersetzt wird. Um aus HBr die Bromdämpfe zu entfernen leitet man das Gas über feuchten Phosphor und trocknet es dann durch Phosphorsäurenanhydrid oder $CaBr^2$, nicht aber $CaCl^2$, da dieses hierbei HCl bilden würde. Ueber Quecksilber können weder HBr, noch HJ aufgesammelt werden, da es von diesen Gasen angegriffen wird; sie lassen sich aber in einem trocknen Gefässe, bis zu dessen Boden ein das Gas zuführende Glasrohr eingesenkt ist, auffangen, denn beide Gase sind bedeutend schwerer als Luft.

77) Phosphor nimmt man gewöhnlich mehr als zur Bildung von PJ^3 erforderlich

Im gasförmigen Zustande sind HBr und HJ dem HCl sehr ähnlich: durch Druck und Abkühlung werden sie verflüssigt, an der Luft rauchen sie, bilden konstant siedende Lösungen und Hydrate, reagiren mit Metallen, Oxyden und Salzen u. s. w. [78]). Nur die relativ leichte Zersetzbarkeit des HBr und namentlich des HJ unterscheidet sie von der Salzsäure. Daher wirkt auch Jodwasserstoff in zahlreichen Fällen wie ein Desoxydations- oder Reduktionsmittel und wird sogar öfters zum Uebertragen von Wasserstoff benutzt. Berthelot, Baeyer, Wreden und and. erhielten z. B. beim Erwärmen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit einer HJ-Lösung sich der Grenze C^nH^{2n+2} nähernde oder sogar gesättigte Kohlenwasserstoffe. Aus dem Benzol C^6H^6 z. B. erhält man beim Erwärmen desselben mit einer konzentrirten HJ-Lösung in zugeschmolzenen Röhren Hexahydrobenzol C^6H^{12}. Die leichte Zersetzbarkeit des HJ erklärt es, dass Jod auf Kohlenwasserstoffe nicht metaleptisch einwirkt, da der frei werdende HJ mit dem entstehenden Metalepsieprodukt RJ umgekehrt Jod, J^2, und die Wasserstoffverbindung, RH, bildet. Zur Darstellung von Jodsubstitutionsprodukten setzt man daher Jodsäure (Kekulé) oder

---

ist, da sich sonst ein Theil des Jods verflüchtigt. Wendet man weniger als 10 Thl. Jod an, so bildet sich viel PH^4J. Das angegebene Verhältniss ist von Gay-Lussac und Kolbe festgestellt worden. Man gewinnt HJ auch nach verschiedenen anderen Methoden. Bannow löst 2 Th. Jod in 1 Th. vorher bereiteter starker HJ-Lösung (vom spezifischen Gewicht 1,67) und giesst dann die Lösung durch den Tubulus einer Retorte auf rothen Phosphor. Personne erwärmt direkt ein Gemisch von 15 Th. Wasser, 10 Th. Jod und 1 Th. rothen Phosphors und leitet den sich entwickelnden HJ über feuchten Phosphor zur Entfernung freien Jods (Anm. 76). Es darf übrigens nicht vergessen werden, dass zwischen HJ und Phosphor auch die umgekehrte Reaktion, bei der PH^4J und PJ^3 entstehen, eintreten kann (Oppenheim).

Zu bemerken ist, dass die Reaktion zwischen Phosphor und Jod mit Wasser genau in dem angegebenen Verhältniss und mit Vorsicht auszuführen ist, da Explosionen vorkommen können. Mit rothem Phosphor verläuft die Reaktion ruhiger, erfordert aber trotzdem Vorsicht.

Nach L. Meyer geht die Reaktion bei überschüssigem Jod ohne Bildung von Nebenprodukten (PH^4J), entsprechend der Gleichung: $P + 5J + 4H^2O = PH^3O^4 + 5HJ$ vor sich. In eine tubulirte Retorte bringt man 100 Gr. Jod und 10 Gr. Wasser und giesst durch den Tubulus (anfangs sehr vorsichtig tropfenweise) ein teigartiges Gemisch von 5 Gr. rothen Phosphors und 10 Gr. Wasser hinein. Ist der Retortenhals nach oben gerichtet und lässt man das Gas durch etwas Wasser streichen, so erhält man jodfreien Jodwasserstoff.

78) Die spezifischen Gewichte habe ich nach den Beobachtungen von Topsöe und Berthelot für 15°/4° berechnet:

	10	20	30	40	50	60%
HBr	1,071	1,157	1,258	1,374	1,505	1,650
HJ	1,075	1.164	1,267	1,399	1,567	1,769

Bromwasserstoff bildet die Hydrate $HBr2H^2O$ und $HBrH^2O$, die von Bakhuis Roozeboom ebenso genau untersucht sind, wie das Hydrat von HCl (vgl. Kap. 10 Anm. 37).

Mit metallischem Silber entstehen aus HJ-Lösungen sehr leicht Wasserstoff und AgJ. Ebenso wirken Quecksilber, Blei und andere Metalle.

Quecksilberoxyd zu (Wesseljsky), da diese Substanzen mit HJ sofort in Reaktion treten: $HJO^3+5HJ=3H^2O+3J^2$ und $HgO+2HJ=HgJ^2+H^2O$. Aus diesem Verhalten erklärt es sich auch, dass das Jod auf NH^3 und NaHO analog dem Chlore (und Brome) einwirken kann, da aus HJ hierbei NH^4J und NaJ entstehen. Eine NH^3-Lösung bildet daher mit Jodtinktur oder sogar festem Jod sofort ein stark explosives, festes, schwarzes Metalepsieprodukt, das gewöhnlich *Jodstickstoff* genannt wird, obgleich es wahrscheinlich noch Wasserstoff enthält: $3NH^3+2J^2=2NH^4J+NHJ^2$. Die Zusammensetzung dieses Produktes wechselt übrigens und bei überschüssigem Wasser erhält man anscheinend NJ^3. Der Jodstickstoff ist ebenso explosiv wie NCl^3. Beim Einwirken von Jod auf NaHO-Lösungen bildet sich aber kein Bleichsalz (wie beim Einwirken von Chlor und Brom), sondern die Reaktion verläuft direkt unter Bildung vou jodsaurem Salze: $6NaHO+3J^2=5NaJ+3H^2O+NaJO^3$ (Gay-Lussac). Ebenso wirken auch die Lösungen anderer Alkalien und selbst ein Gemisch von Wasser mit Quecksilberoxyd. Die direkte Entstehung von *Jodsäure* $HJO^3=JO^2(OH)$ weist auf die Neigung des Jods zur Bildung von Verbindungen nach dem Typus JX^5 hin. Diese Eigenschaft des Jods kommt in der That in zahlreichen Fällen zum Vorschein. Besonders bemerkenswerth ist, dass Jodsäure direkt und leicht beim Einwirken oxydirender Substanzen auf Jod entsteht. Starke Salpetersäure z. B. führt Jod direkt in Jodsäure über, während sie auf Chlor gar nicht einwirkt [79]). Daraus folgt, dass die Affinität des Jods zum Sauerstoffe grösser ist, als die des Chlors, was noch dadurch bestätigt wird, dass Chlor aus seinen Sauerstoffverbindungen [80]) durch Jod verdrängt und dass in Gegenwart von Wasser Jod

79) Die Oxydation von J^2 durch starke Salpetersäure ist von Connel entdeckt worden. Nach Millon geht dieselbe, nur langsamer, auch beim Einwirken der Salpetersäurehydrate bis zu HNO^3H^2O vor sich: vom Hydrate HNO^32H^2O und noch schwächeren Lösungen wird Jod nur gelöst, nicht oxydirt. Auch hier offenbart sich die Mitwirkung des Wassers. Dieselbe ist z. B. auch daraus ersichtlich, dass trocknes NH^3 sich direkt mit Jod verbindet, (bei 0° entsteht J^24NH^3), während Jodstickstoff nur in Gegenwart von Wasser entsteht.

80) Das Brom verdrängt gleichfalls Chlor, z. B. aus HClO und bildet direkt $HBrO^3$. Setzt man zu einer Lösung von Berthollet'schem Salze (75 Thl. in 400 Wasser) Jod (80 Thl.) und dann etwas Salpetersäure zu, so entweicht beim Kochen Chlor und in der Lösung bildet sich jodsaures Kalium. Die Salpetersäure scheidet hierbei zuerst einen Theil der Chlorsäure aus, die dann mit dem Jod Chlor entwickelt. Die entstehende Jodsäure wirkt auf eine neue Menge des Berthollet'schen Salzes ein, macht wieder Chlorsäure frei und auf diese Weise setzt sich die Wirkung fort. Uebrigens machte Potilitzin (1887) die Beobachtung, dass nicht nur Brom und Jod aus $HClO^3$ und $KClO^3$ Chlor verdrängen, sondern dass auch Chlor aus $NaBrO^3$ Brom verdrängt, wobei die Reaktion nicht in Form eines direkten Austausches der Halogene, sondern unter Bildung der freien Säuren verläuft: $5NaClO^3+3Br^2+3H^2O=5NaBr+5HClO^3+HBrO^3$.

durch Chlor oxydirt wird [81]). Selbst Ozon oder die dunkle Entladung kann beim Einwirken auf ein Gemisch von Sauerstoff mit Joddämpfen letztere zu Jodsäure oxydiren [82]). Dieselbe scheidet sich aus ihrer Lösung in Form des Hydrats HJO^3 aus, das bei 170° Wasser verliert und in das Anhydrid J^2O^5 übergeht. Beide: das Anhydrid vom spezifischen Gewicht 5,037 und die Säure HJO^3, vom spez. Gew. 4,869 bei 0°, sind krystallinisch, farblos nnd in Wasser löslich [83]); sie zerfallen beim Glühen in Jod und Sauerstoff, wirken auf viele Substanzen stark oxydirend, z. B. auf: SO^2, H^2S, CO und and., bilden mit HCl Chlorjod und Wasser, und mit Basen Salze, sowol neutrale MJO^3 als auch saure, z. B. KJO^3HJO^3 und KJO^32HJO^3. Mit HJ scheidet Jodsäure sofort Jod aus: $HJO^3 + 5HJ = 3H^2O + 3J^2$.

Dem Jod entspricht, ebenso wie dem Chlor, noch eine höhere Oxydationsstufe, die *Ueberjodsäure* HJO^4, die in Form ihrer Salze beim Einwirken von Chlor auf alkalische Lösungen jodsaurer Salze und auch beim Einwirken von Jod auf Ueberchlorsäure entsteht [84]).

---

81) Leitet man Chlor in Wasser, das mit Jod vermischt ist, so löst sich das Jod; die Flüssigkeit wird farblos und enthält, je nach der Menge des vorhandenen Wassers und Chlors, entweder $JHCl^2$ oder JCl^3 oder HJO^3. Ist wenig Wasser vorhanden, so kann sich HJO^3 direkt in Krystallen ausscheiden; doch die vollständige Umwandlung erfolgt nur dann, wenn auf 1 Th. Jod nicht weniger als 10 Th. Wasser kommen: $JCl + 3H^2O + 2Cl^2 = JHO^3 + 5HCl$ (Bornemann).

82) Schönbein und Ogier haben dies gezeigt. Nach Ogier werden Joddämpfe durch Ozon bei 45° sofort oxydirt; hierbei entsteht zuerst J^2O^3, das mit Wasser und beim Erwärmen in J^2O^5 und J^2 zerfällt.

Beim Zersetzen von HJ-Lösungen durch den galvanischen Strom bildet sich am positiven Pole HJO^3 (Riche). Beim Verbrennen von Wasserstoff, dem eine geringe Menge HJ beigemischt ist, entsteht gleichfalls HJO^3 (Salet.).

83) Nach Kämmerer erstarrt eine Lösung, deren Zusammensetzung $2HJO^39H^2O$ ist und deren spezifisches Gewicht bei 14° 2,127 beträgt, beim Abkühlen vollständig. Eine Vergleichung der Lösungen von $HJ + mH^2O$ mit denen von $HJO^3 + mH^2O$ ergibt, dass letztere ein grösseres spezifisches Gewicht, dagegen ein geringeres Volum zeigen (was auch beim Uebergehen zu den Lösungen von $HJO^4 + mH^2O$ der Fall ist), während beim Vergleichen der Lösungen von $HCl + mH^2O$ mit denen von $HClO^3 + mH^2O$, man bei letzteren auf ein grösseres spezifisches Gewicht, aber auch auf ein grösseres Volum stösst, was übrigens auch in einigen anderen Fällen vorkommt (z. B. bei H^3PO^3 und H^3PO^4). Thomsen gibt seinen Bestimmungen des spezifischen Volums der Lösungen der Jodsäure und Ueberjodsäure bei 17°/17° für $HJO^3 + mH^2O$ folgenden Ausdruck: $18m + 39,1 - 13,1m (m + 18)$ und für $H^5JO^6 + mH^2O$ den Ausdruck $18m + 23,8$, was darauf hinweist, dass beim Vermischen dieser letzteren mit Wasser keine Kontraktion eintritt.

84) Wenn man jodsaures Natrium mit einer Lösung von Aetznatron vermischt, erwärmt und Chlor einleitet, so scheidet sich ein schwer lösliches, der Ueberjodsäure entsprechendes Salz von der Zusammensetzung $Na^4J^2O^93H^2O$ aus, nach der Gleichung: $6NaHO + 2NaJO^3 + 4Cl = 4NaCl + Na^4J^2O^9 + 3H^2O$.

In Wasser ist dieses Salz schwer löslich, leicht dagegen selbst in der schwächsten Salpetersäurelösung. Aus einer solchen Lösung scheidet salpetersaures Silber einen Niederschlag aus, der aus der entsprechenden Silberverbindung $Ag^4J^2O^93H^2O$ besteht. Löst man letztere in erwärmter Salpetersäure, so scheiden bei Verdampfung

Die Ueberjodsäure krystallisirt aus ihren Lösungen als Hydrat mit $2H^2O$ (entsprechend $HClO^4 2H^2O$); da aber überjodsaure Salze bekannt sind, die 5 Metallatome enthalten, so muss dieses Wasser als Konstitutionswasser angesehen werden. Die Zusammensetzung $JO(OH)^5 = HJO^4 2H^2O$ entspricht daher der höchsten Form der Halogenverbindungen JX^7 [85]). Wenn die Ueberjodsäure oxydirend einwirkt oder sich beim Erwärmen auf 200° zersetzt, so bildet sie zuerst Jodsäure; sie kann sich aber auch vollständig unter Bildung von HJ zersetzen.

Wir sehen also, dass, ausser Brom, auch das Jod in seinem Verhalten zu verschiedenen Substanzen sehr viel Aehnlichkeit mit dem Chlor zeigt, dass es aber auch eine Reihe qualitativer, individueller Unterschiede, die jedes Element charakterisiren, besitzt. Zu diesen Unterschieden gehört auch die Bildung von Verbindungen zwischen Chlor und Jod [86]). Diese beiden einfachen Körper verbinden sich nämlich direkt mit einander, unter

---

sich orangefarbige Krystalle eines Silbersalzes von der Zusammansetzung $AgJO^4$ aus. Dieses letztere bildet sich aus dem ersteren infolge der Entziehung von Silberoxyd durch die Salpetersäure: $Ag^4J^2O^9 + 2HNO^3 = 2AgNO^3 + 2AgJO^4 + H^2O$. Durch Wasser wird das Silbersalz in der Weise zersetzt, dass wieder das erstere Salz entsteht, während in der Lösung Jodsäure bleibt: $4AgJO^4 + H^2O = Ag^4J^2O^9 + 2HJO^4$ Die Struktur des Salzes $Na^4J^2O^9 3H^2O$ erscheint einfacher, wenn das Krystallisationswasser nicht besonders geschrieben wird, denn die Formel lässt sich dann durch 2 theilen: $JO(OH)^3(ONa)^2$, d. h. sie entspricht dem Typus JOX^5 oder JX^7, ebenso wie $AgJO^4$, welchem die Formel $JO^3(OAg)$ zukommt. Durch den Typus JX^7 lässt sich die Zusammensetzung aller Salze der Ueberjodsäure ausdrücken. Kimmins führt (1889) alle überjodsauren Salze auf 4 Typen zurück: Metasalze HJO^4 (mit Ag, Cu, Pb), Mesosalze H^3JO^5(PbH, Ag^2H, CdH), Parasalze H^5JO^6(Na^2H^3, Na^3H^2) und Disalze $H^4J^2O^9$(K^4, Ag^4, Ni^2). Die ersteren drei sind direkte Verbindungen vom Typus JX^7: $JH^3(OH)$, $JO^2(OH)^3$ und $JO(OH)^5$; der letztere Typus verhält sich zum Typus der Mezosalze, wie die pyrophosphorsauren Salze zu den orthophosphorsauren, d. h. $2H^3JO^5 - H^2O = H^4J^2O^9$.

85) Die Ueberjodsäure, die von Magnus und Ammermüller entdeckt und darauf in ihren Salzen von Langlois, Rammelsberg und vielen Anderen untersucht worden ist, bietet uns das Beispiel eines Hydrates, in welchem der ursprünglich für so scharf gehaltene Unterschied zwischen Hydrat- und Krystallisationswasser offenbar nicht vorhanden ist. In $HClO^4 2H^2O$ muss das Wasser $2H^2O$, da es durch Basen nicht ersetzt werden kann, als Krystallisationswasser betrachtet werden, in $HJO^4 2H^2O$ dagegen als Hydratwasser. Später soll gezeigt werden, dass nach dem periodischen System der Elemente die Halogene als Elemente zu betrachten sind, deren höchster salzbildender Typus GX^7 ist, wenn G das Halogen und X Sauerstoff ($O = X^2$), OH und ähnliche Elemente bezeichnet. Das Hydrat $JO(OH^5)$, das vielen Salzen der Ueberjodsäure entspricht (z. B. Ba, Sr, Hg), erschöpft nicht alle Formen, die möglich sind. Offenbar sind durch Verlust von Wasser noch verschiedene andere Formen (Pyro, Meta und ähnl.), möglich, welche bei der Phosphorsäure ausführlicher besprochen werden (vgl. auch die vorhergeh. Anm.).

86) In seinem Verhalten zu H, O, Cl und anderen nimmt das Brom die Mitte zwischen Chlor und Jod ein; es liegt daher keine Nothwendigkeit vor, die Bromverbindungen specieller zu behandeln. Es ist dies ein grosser Vortheil, der sich aus der natürlichen Gruppirung der Elemente ergibt.



Wärmeentwickelung und Bildung von *Jodmonochlorid* JCl oder von *Jodtrichlorid* JCl^3 [87]). Da Wasser mit diesen Verbindungen unter Bildung von Jodsäure und Jod reagirt, so müssen zu ihrer Darstellung Jod und Chlor in trocknem Zustande angewandt werden [88]). JCl und JCl^3 entstehen sehr oft, z. B. beim Einwirken von Königswasser auf Jod, von Chlor auf HJ, von Chlorwasserstoff auf HJO^3, von Jod auf $KClO^3$ (beim Erwärmen) u. s. w. Trapp erhielt JCl in schönen rothen Krystallen beim Einleiten eines schnellen Chlorstromes in geschmolzenes Jod. Das Jodmonochlorid destillirt hierbei über und erstarrt; es schmilzt bei 27°. JCl^3 entsteht leicht beim Ueberleiten von Chlor über JCl-Krystalle und erscheint in orangegelben Krystallen, die bei 34° schmelzen und sich bei 47° verflüchtigen, hierbei aber in Cl^2 und ClJ zersetzt werden. Die chemischen Eigenschaften des JCl und JCl^3 entsprechen vollständig denen des Chlors und des Jods, wie dies auch zu erwarten ist, weil hier den Lösungen oder Legirungen analoge Verbindungen vorliegen. Die

---

87) Beide Verbindungen erhielten Gay-Lussac und viele Andere. Neuere, sorgfältige Untersuchungen über JCl haben viele der von Trapp (1854) gemachten Beobachtungen, sogar seine Angaben über die Existenz zweier Isomeren (eines flüssigen und eines festen) bestätigt (Stortenbeker). Bei wenig überschüssigem Jode bleibt JCl flüssig und krystallisirt leicht, wenn JCl^3 beigemengt ist. Schützenberger vervollständigte die Daten über die Einwirkung von Wasser auf JCl und JCl^3 (Anm. 88). Das Jodtrichlorid JCl^3 ist am ausführlichsten von Christomanos untersucht worden.

Beim Aufbewahren von flüssigem Jodmonochlorid scheiden sich mit der Zeit schöne zerfliessliche Oktaëder von der Zusammensetzung JCl^3 aus, die folglich aus dem Jodmonochlorid unter Ausscheiden von freiem Jod entstehen müssen; letzteres bleibt aber in dem überschüssigen Jodide gelöst. Nach einigen Beobachtungen zu urtheilen, bestehen diese Krystalle nicht aus vollkommen reinem JCl^3. Leitet man durch ein Gemisch von 20 Theilen Wasser mit 1 Theil Jod Chlor, so löst sich alles Jod und man erhält zuletzt eine farblose Lösung, die wahrscheinlich die Verbindung JCl^5 enthält, denn mit Alkalien bildet letztere Chlormetall und jodsaures Salz, ohne die geringste Ausscheidung von freiem Jod: $JCl^5 + 6KHO = 5KCl + KJO^3 + 3H^2O$. Die Existenz von JCl^5 wird aber bestritten, da dieser Körper für sich allein nicht erhältlich ist.

Stortenbeker untersuchte (1888) die Gleichgewichtszustände des Systems aus den Molekeln J^2, JCl, JCl^3 und Cl^2 in derselben Weise, in welcher Bakhuis Roseboom (Kap 10. Anm. 38) die Gleichgewichtszustände zwischen HCl, $HCl2H^2O$ und H^2O untersucht hatte. Nach seinen Untersuchungen lässt sich JCl in zwei Modifikationen darstellen: in einer beständigeren (der gewöhnlichen), welche bei 27°,2 schmilzt und in einer anderen, deren Schmelzpunkt 13°,9 ist. Letztere bildet sich bei rascher Abkühlung, geht aber leicht in die gewöhnliche Modifikation über. JCl^3 schmilzt bei 101°, aber nur in einem zugeschmolzenen Rohre unter dem Drucke von 16 Atmosphären.

88) Beim Einwirken von Wasser auf JCl und JCl^3 entsteht die Verbindung $JHCl^2$, welche, augenscheinlich, durch Wasser nicht verändert wird. Ausser dieser Verbindung entstehen immer Jod und Jodsäure: $10JCl + 3H^2O = HJO^3 + 5JHCl^2 + 2J^2$. Das Jodtrichlorid kann in dieser Beziehung als ein Gemisch von $JCl + JCl^5 = 2JCl^3$ betrachtet werden, denn: $JCl^5 + 3H^2O = JHO^3 + 5HCl$; folglich entstehen beim Einwirken von Wasser auf JCl^3 gleichfalls HJO^3, Jod, $JHCl^2$ und HCl.

ungesättigten Kohlenwasserstoffe, z. B. die sich mit Cl^2 und J^2 direkt verbinden, verbinden sich auch direkt mit JCl, z. B. das Aethylen, C^2H^4.

Zwölftes Kapitel.

Natrium.

Beim Einwirken von Schwefelsäure auf Kochsalz scheidet sich Chlorwasserstoff aus und es entsteht, wenn das Gemisch schliesslich geglüht wird, das neutrale *schwefelsaure Natrium* oder Natriumsulfat Na^2SO^4 (vrgl. Kap. 10). Dasselbe bildet eine farblose, salzartige Masse, [1]) die aus feinen, sich in Wasser lösenden Krystallen besteht. Es entsteht auch als Produkt vieler anderen doppelten Umsetzungen, welche öfters in grossem Maassstabe ausgeführt werden, so z. B. beim Erwärmen von schwefelsaurem Ammonium mit Kochsalz, wobei Salmiak sublimirt, beim Einwirken von H^2SO^4 auf $NaNO^3$ u. s. w. Eine ähnliche Zersetzung erfolgt z. B. beim Glühen eines Gemisches von schwefelsaurem Blei mit Kochsalz: das Gemisch schmilzt leicht und bei weiterer Temperatursteigerung erscheinen schwere Dämpfe von Chlorblei. Wenn die Entwickelung der Dämpfe aufhört, so gibt die zurückgebliebene Masse beim Behandeln mit Wasser eine Lösung von schwefelsaurem Natrium, gemischt mit noch unzersetztem Kochsalz. Ein bedeutender Theil des schwefelsauren Bleis entgeht aber der Zersetzung: $PbSO^4 + 2NaCl = PbCl^2 + Na^2SO^4$, bei welcher $PbCl^2$ in Dampfform entweicht, während die drei übrigen Salze im Rückstande bleiben. Diese Zersetzung des Bleisalzes ist der beim Einwirken von Schwefelsäure stattfindenden ganz analog; die Ursachen und der Verlauf der Reaktion sind genau dieselben, auf welche bei der Betrachtung der Lehre Berthollet's hingewiesen wurde. Auch hier lässt sich ganz deutlich zeigen, dass eine doppelte Umsetzung nicht durch irgend welche unbekannte Ursachen, sondern nur durch das Ausscheiden einer der sich bildenden Substanzen aus der Wirkungs-

1) Indem ich die Eigenschaften von NaCl, HCl und Na^2SO^4 mit einiger Ausführlichkeit beschreibe, beabsichtige ich an einzelnen Beispielen dem Leser einen Begriff von den Eigenschaften der salzartigen Substanzen überhaupt zu geben; weder bei dem Umfange des vorliegenden Werkes, noch nach dessen Bestimmung und Zweck liegt die Möglichkeit vor, bei allen Salzen, Säuren und anderen Körpern in Einzelheiten einzugehen. Das wichtigste Ziel dieses Werkes — die Charakteristik der Elemente und die Beschreibung der zwischen den Atomen wirkenden Kräfte — würde durch Vermehrung der Zahl der zu beschreibenden Eigenschaften und Verhältnisse, die noch keine Verallgemeinerung erfahren haben, sicher nicht gefördert werden.



sphäre der anderen bedindgt wird. Setzt man nämlich zu einer Lösung von schwefelsaurem Natrium in Wasser die Lösung irgend eines Bleisalzes zu (sei es auch Chlorblei, welches selbst nur wenig löslich ist), so erhält man sofort einen Niederschlag von schwefelsaurem Blei. Das Blei entzieht hierbei in der Lösung dem schwefelsauren Natrium die Elemente der Schwefelsäure. Beim Glühen findet die umgekehrte Erscheinung statt. Die Reaktion in der Lösung beruht auf der Unlöslichkeit des schwefelsauren Bleis und die beim Glühen auf der Flüchtigkeit des Chlorbleis. Betrachten wir noch einige der in Lösungen vor sich gehenden Umsetzungen, bei denen schwefelsaures Natrium entsteht.

Schwefelsaures Silber Ag^2SO^4 bildet mit Kochsalz Chlorsilber, da dieses in Wasser unlöslich ist, und in der Lösung bleibt schwefelsaures Natrium: $Ag^2SO^4 + 2NaCl = Na^2SO^4 + 2AgCl$. Beim Vermischen von kohlensaurem Natrium mit den schwefelsauren Salzen des Eisens, Kupfers, Mangans, Magnesiums und and. erhält man schwefelsaures Natrium in Lösung und kohlensaures Salz des entsprechenden Metalles, infolge der Unlöslichkeit dieser Salze, im Niederschlage, z. B.: $MgSO^4 + Na^2CO^3 = Na^2SO^4 + MgCO^3$. In eben derselben Weise wirkt auch Aetznatron auf die Mehrzahl der schwefelsauren Salze, deren Hydroxyde in Wasser unlöslich sind, z. B.: $CuSO^4 + 2NaHO = Cu(HO)^2 + Na^2SO^4$. Die schwefelsauren Salze des Magnesiums, der Thonerde, des Eisenoxyds und and. müssen beim Vermischen mit einer Kochsalzlösung Chlormagnesium, Chloraluminium, u. s. w. und schwefelsaures Natrium bilden, da diese Chlormetalle in Wasser löslicher sind, als letzteres. Lässt man die vorher eingeengte Lösung erkalten, so scheidet sich das schwefelsaure Natrium aus. Dieses Verhalten benutzt man zur Darstellung von schwefelsaurem Natrium in grossem Maassstabe in den Fabriken, welche aus dem Meerwasser die darin enthaltenen Salze gewinnen. In ähnlicher Weise geschieht die Darstellung auch aus dem schwefelsauren Magnesium, das sich in Stassfurt in grosser Menge in den Steinsalzschichten findet. Beim Abkühlen der Lösung geht die Reaktion: $2NaCl + MgSO^4 = MgCl^2 + Na^2SO^4$ vor sich.

Wenn also schwefelsaure Salze mit Natriumsalzen in Berührung kommen, kann man immer die Bildung und Ausscheidung von schwefelsaurem Natrium erwarten, wenn nur die passenden Bedingungen vorhanden sind. Es ist daher nicht zu verwundern, dass das schwefelsaure Natrium in der Natur ziemlich häufig angetroffen wird. Einige Salzquellen und Salzseen in den Steppen der unteren Wolga und im Kaukasus enthalten ganz bedeutende Mengen von schwefelsaurem Natrium, das sich schon beim Eindampfen leicht ausscheidet. Am Fusse des Bergrückens „Wolfsmähne“, 38 Kilometer östlich von Tiflis, ist in einer Tiefe von nur 5 Fuss eine mächtige

Schicht sehr reinen Glaubersalzes $Na^2SO^4 10H^2O$ aufgefunden worden [2]). Eine zwei Meter mächtige Schicht desselben Salzes befindet sich auf dem Grunde einiger (gegen 10 Quadratkilometer bedeckenden) Seen des Kuban-Gebietes in der Nähe von Batalpaschinsk, wo seit 1887 die Gewinnung des Salzes in Angriff genommen ist. In Spanien, in der Nähe von Aranjuez und Madrid fand und gewinnt man gleichfalls schwefelsaures Natrium.

Die Darstellungsmethoden von Salzen durch doppelte Umsetzungen aus anderen bereits vorhandenen Salzen sind so verbreitet, dass es bei der Beschreibung eines einzelnen Salzes durchaus nicht nothwendig ist, alle Fälle herzuzählen, in denen die Bildung dieses Salzes durch doppelte Umsetzung beobachtet wurde [3]). Die Möglichkeit dieser Umsetzungen kann auf Grund der Lehre Berthollet's schon aus den Eigenschaften des vorliegenden Salzes vorausgesagt werden. Es ist daher von Wichtigkeit die Eigenschaften der Salze zu kennen, und zwar um so mehr, als bis jetzt gerade in Bezug auf die Eigenschaften (die Löslichkeit, Bildung von Krystallhydraten, Flüchtigkeit und and.), welche zu einer Trennung der Salze von einander benutzt werden können, noch keine allgemeine Gesetze aufgestellt worden sind [4]). Diese Eigenschaften müssen noch durch Beobachtungen festgestellt werden, voraussagen lassen sie sich nur selten.

Das schwefelsaure Natrium scheidet sehr leicht Wasser aus und kann wasserfrei dargestellt werden, wenn es vorsichtig so lange

2) Das wasserfreie (geglühte) Salz Na^2SO^4 wird in Handel einfach «Sulfat» und in der Mineralogie Thenardit genannt. Das krystallinische, 10 Wassermolekeln enthaltende Salz nennen die Mineralogen *Mirabilit*. Beim Schmelzen dieses Salzes erhält man $Na^2SO^4H^2O$ und eine übersättigte Lösung.

3) Salze entstehen nicht nur nach den angegebenen verschiedenen Ersetzungs-Methoden, sondern auch durch verschiedenartig vor sich gehende Vereinigungen. Na^2SO^4 z. B. kann aus Na^2O und SO^3 entstehen, sodann durch Oxydation von Schwefelnatrium Na^2S und schwefligsaurem Natrium Na^2SO^3 u. s. w. Durch Glühen von NaCl mit einen Gemisch von Wasserdampf, Luft und SO^2 erhält man gleichfalls Na^2SO^4.

4) Beobachtungen gibt es schon viele, aber bis jetzt ist aus den Einzelheiten noch wenig Allgemeines gefolgert worden. Ferner ist zu beachten, dass die Eigenschaften eines Salzes durch die Gegenwart anderer Salze Veränderungen erleiden. Bedingt wird dies nicht allein durch wechselseitige Zersetzungen oder Bildung von selbstständig existirenden Doppelsalzen, sondern auch durch den gegenseitigen Einfluss der Salze auf einander oder durch Kräfte, welche den beim Lösen wirkenden analog sind. Wir haben noch keine allgemeine Gesichtspuncte, die es ermöglichen würden, Nichtbeobachtetes vorauszusehen, wenn eine sehr nahe Analogie nicht vorliegt. Als Beweis sei von den hierher gehörenden zahlreichen Thatsachen wenigstens eine angeführt: 100 Theile Wasser lösen bei 20° 34 Th. KNO^3, setzt man aber $NaNO^3$ hinzu, so steigt die Löslichkeit des KNO^3 auf 48 Th. in 100 Th. Wasser (Carnelley und Thomson). Ueberhaupt erweist es sich, dass überall, wo genaue Beobachtungen vorliegen, die Eigenschaften eines gegebenen Salzes durch die Gegenwart anderer Salze verändert werden.



geglüht wird, als sein Gewicht konstant bleibt; bei weiterem Glühen verliert es theilweise die Elemente des Schwefelsäureanhydrids. Es schmilzt bei 861° (bei Rothgluth) und verflüchtigt sich in geringer Menge bei sehr starkem Glühen, wobei es sich natürlich zersetzt. Bei 0° *lösen* 100 Theile Wasser 5,0 Th. des wasserfreien Salzes Na^2SO^4, bei 10° 9,0 Th., bei 20° 19,4 Th., bei 30° 40,0 Th. und bei 34° 55,0 Th., gleichviel, ob man vom wasserfreien Salze oder den Krystallen $Na^2SO^4\,10H^2O$ ausgeht [5]). Diese Krystalle schmelzen bei 34° und die Löslichkeit nimmt bei höheren Temperaturen wieder ab [6]). Eine bei 34° gesättigte Lösung hat ungefähr die Zusammensetzung $Na^2SO^4 + 14H^2O$, während das 10 Molekeln Krystallwasser enthaltende Salz auf 100 Th. Wasser 78,9 Th. Na^2SO^4 enthält, woraus zu ersehen ist, dass es nicht, ohne Zersetzung zu erleiden, schmelzen kann [7]), analog dem Verhalten der Hydrate des Chlors $Cl^2\,8H^2O$ und der schwefligen Säure $SO^2\,7H^2O$. Nicht

---

5) Die Daten über die Löslichkeit sind den Bestimmungen von Gay-Lussac, Löwel und Mulder entnommen (Kap. 1. Seite 56).

6) Dass auch bei vielen anderen schwefelsauren Salzen die Löslichkeit, nachdem eine bestimmte Temperatur erreicht ist, wieder abnimmt, sahen wir bereits im 1-ten Kap. Anm. 24. Beim Gyps $CaSO^4 2H^2O$, Kalk und vielen anderen treffen wir dieselbe Erscheinung, die aber bis jetzt noch nicht genügend erforscht ist. Sehr lehrreich ist die von Tilden und Shenstone 1884 gemachte Beobachtung, nach welcher die Löslichkeit von Na^2SO^4 bei weiteren Temperatursteigerungen über 140° (in geschlossenen Gefässen) wieder zuzunehmen beginnt. Bei 100° lösen sich in 100 Theilen Wasser etwa 43 Th. Na^2SO^4, bei 140° 42 Th., bei 160° 43 Th. bei 180° 44 Th. und bei 230° 46 Th. Augenscheinlich ist die Erscheinung der Sättigung, die durch das Vorhandensein der gelösten Substanz im Ueberschusse bestimmt wird, sehr verwickelt; sie kann daher für die Theorie der Lösungen, als flüssiger unbestimmter chemischer Verbindungen, wol schwerlich viele nützliche Resultate geben und zwar um so weniger, als die physikalisch-mechanische Seite des Ueberganges aus dem festen Zustande in den flüssigen (oder umgekehrt) bis jetzt theoretisch viel weniger aufgeklärt ist, als der Uebergang der Flüssigkeiten in Dampf.

7) Vergleiche hierüber Kap. 1. Anm. 56. Das für die Theorie der Lösungen historisch sehr wichtige Beispiel des schwefelsauren Natriums ist trotz der zahlreich vorhandenen Untersuchungen immer noch nicht genügend erforscht, namentlich in Bezug auf die Dampftension der Lösungen und Krystallhydrate des Salzes; denn die Methoden, welche Guldberg, Rozeboom, van't Hoff und and. zur Untersuchung anderer Lösungen und Krystallhydrate benutzten, lassen sich bei dem schwefelsauren Natrium noch nicht vollkommen anwenden. Sehr wichtig wäre es auch, den Einfluss des Druckes auf die verschiedenen Erscheinungen zu untersuchen, welche den Verbindungen des Wassers mit Na^2SO^4 entsprechen, da beim Ausscheiden von Krystallen z. B. des Natriumsulfats mit 10 Molekeln Wasser das Volum grösser wird, wie aus den folgenden Daten zu ersehen ist: das spezifische Gewicht von Na^2SO^4 ist 2,66, von $Na^2SO^4 10H^2O = 1,46$ und das spec. Gew. der Lösungen bei 15°/4° ist $9992 + 90,2\,p + 0,35\,p^2$, wenn p den Procentgehalt des wasserfreien Salzes in der Lösung bezeichnet und das spez. Gew. des Wassers bei $4° = 1000$ ist. Hieraus berechnet sich für die 20 pCt. wasserfreien Salzes enthaltende Lösung das spez. Gewicht zu 1,1936; folglich ist das Volum von 100 Gr. dieser Lösung = 83,8 Cu-



nur das geschmolzene Salz $Na^2SO^4 10H^2O$, sondern auch die bei 34° gesättigte Lösung (diese jedoch nicht auf einmal, sondern allmählich) scheidet das Salz $Na^2SO^4H^2O$, das nur eine Molekel Wasser enthält, aus. Das Salz mit sieben Molekeln Krystallisationswasser $Na^2SO^4 7H^2O$ zerfällt schon bei niederer Temperatur gleichfalls unter Bildung dieses eine Wassermolekel enthaltenden Salzes. Daher kann von 35° an die Löslichkeit nur für dieses letztere Salz angegeben werden; dieselbe beträgt in 100 Th. Wasser: bei 40° 48,8, bei 50° 46,7, bei 80° 43,7 und bei 100° 42,5 Th. Na^2SO^4. Wenn man das 10 Wassermolekeln enthaltende Salz schmilzt und in Gegenwart des Salzes mit einer Wassermolekel abkühlen lässt, so bleiben in der Lösung bei 30° 50,4 Th. und bei 20° 52,8 Th. Na^2SO^4. Folglich ist die Löslichkeit von Na^2SO^4 und $Na^2SO^4H^2O$ ein und dieselbe und nimmt mit der Temperatur ab; dagegen nimmt die Löslichkeit des Salzes $Na^2SO^4 10H^2O$ mit der Temperatur zu. Wenn aber die Lösung des wasserfreien Na^2SO^4 nur Krystalle des Salzes mit 7 Wassermolekeln $Na^2SO^4 7H^2O$ enthält, das aus übersättigten Lösungen entsteht, so tritt die Sättigung bei der folgenden Zusammensetzung der Lösung ein: wenn 100 Th. Wasser bei 0° 19,6, bei 10° 30,5, bei 20° 44,7 und bei 25° 52,9 Th. Na^2SO^4, enthalten. Ueber 27° zerfällt das Salz mit 7 Wassermolekeln ebenso, wie das mit 10 Mol. bei 34°, in das Salz mit einer Wassermolekel und eine übersättigte Lösung. Für das schwefelsaure Natrium ergeben sich auf diese Weise drei Löslichkeitskurven: für $Na^2SO^4 7H^2O$ (von 0° bis 26°), für $Na^2SO^4 10H^2O$ (von 0° bis 34°) und für $Na^2SO^4H^2O$ (eine bei 26° beginnende abfallende Kurve), da drei Krystallhydrate dieses Salzes existiren und die Löslichkeit sich nur auf einen bestimmten Zustand der im Ueberschuss vorhandenen (oder ausgeschiedenen) Substanz beziehen kann [8]).

Aus den Lösungen des schwefelsauren Natriums kann man also drei verschiedene Krystallhydrate erhalten: 1) beim Abkühlen einer übersättigten Lösung das unbeständige Salz mit 7 Wassermolekeln, wenn

---

bikcent., das Volum des darin enthaltenen $Na^2SO^4 = \frac{20}{2,66}$ oder $= 7,5$ cc und das Volum des Wassers $= 80,1$ cc. Es findet also beim Zerfallen der Lösung in wasserfreies Salz und Wasser eine Zunahme des Volums statt (aus 83,8 Vol. ergeben sich 87,6 Vol.). Ebenso entstehen aus 83,8 cc. einer 20 procentigen Lösung $\left(\frac{45,4}{1,46} =\right)$ 31,1 cc. $Na^2SO^4 10H^2O$ und 54,6 cc. Wasser, d. h. man erhält aus 85,7 cc. bei der Bildung der Lösung 83,8 cc.

8) An diesem Beispiele offenbart es sich, dass zum Verständniss der Lösungen selbst die Erscheinungen der Sättigung nicht viel beitragen können. Die Lösung bleibt dieselbe, erscheint aber in Berührung mit verschiedenen festen Körpern entweder als gesättigt oder übersättigt, da die Krystallisation durch die Anziehung eines festen Körpers bedingt wird, wie dies aus der Erscheinung der Uebersättigung deutlich hervorgeht.

die Temperatur unter 26° ist; 2) unter gewöhnlichen Bedingungen das Salz mit 10 Wassermolekeln, wenn die Temperatur 34° nicht übersteigt, und 3) das Salz mit einer Wassermolekel, bei Temperaturen über 34°. Die beiden letzteren Krystallhydrate befinden sich in einem stabilen Gleichgewicht und entstehen beim Zerfallen des sich in unbeständigem Gleichgewicht befindenden Salzes mit 7 Wassermolekeln, wahrscheinlich nach der Gleichung: $3Na^2SO^47H^2O = 2Na^2SO^410H^2O + Na^2SO^4H^2O$. Das gewöhnliche schwefelsaure Natrium mit 10 Wassermolekeln ist unter dem Namen *Glaubersalz* bekannt. Alle drei Krystallhydrate des schwefelsauren Natriums verlieren beim Trocknen über Schwefelsäure vollständig ihr Wasser und gehen in das wasserfreie Salz über [9]).

Das schwefelsaure Natrium Na^2SO^4 verbindet sich nur mit wenigen anderen Salzen, hauptsächlich wieder mit schwefelsauren Salzen, unter Bildung von Doppelsalzen. Es scheiden z. B. mit einer Lösung von schwefelsaurem Natrium vermischte Lösungen von schwefelsaurer Magnesia, Thonerde oder Eisenoxyd beim Eindampfen Krystalle von Doppelsalzen aus. Diese Doppelsalze sind vollkommen analog der Verbindung des schwefelsauren Natriums mit der Schwefelsäure selbst, welche sehr leicht beim Lösen des Salzes in der Säure und darauf folgendem Eindampfen entsteht. Das *saure schwefelsaure Natrium* scheidet sich hierbei in Krystallen aus $Na^2SO^4 + H^2SO^4 = 2NaHSO^4$. Diese Zusammensetzung hat das sich aus warmen Lösungen ausscheidende Salz; aus abgekühlten Lösungen erhält man das Krystallhydrat $NaHSO^4H^2O$ [10]). In feuchter Luft zerfallen die Krystalle des sauren Salzes allmählich in H^2SO^4, welche zerfliesst, und Na^2SO^4 (Graham, Rose). Durch Alkohol wird dem sauren Salze gleichfalls H^2SO^4 entzogen. Dieses Verhalten zeigt, dass

---

9) Nach den Bestimmungen von Pickering (1886) absorbirt (daher das Zeichen —) das Grammmolekulargewicht von Na^2SO^4 (d. h. 142 g) beim Lösen in viel Wasser bei 0° —1100 W. E. bei 10°—700, bei 15°—275, bei 20° (entwickelt es) + 25 und bei 25° + 300 W. E. Das Salz Na^2SO^4 $10H^2O$ absorbirt bei 5°—4225, bei 10°—4000, bei 15°—3570, bei 20°—3160 und bei 25° - 2775 W. E. Hieraus ergeben sich für die Verbindungswärme von $Na^2SO^410H^2O$ (vergl Kap. 1. Anm. 56) bei 5° = +3125, bei 10° = + 3250, bei 20° = + 3200 und bei 25° = + 3050 W. E.

Beim Lösen des 10 Wassermolekeln enthaltenden Salzes findet augenscheinlich ein Sinken der Temperatur statt. Die Lösungen in Salzsäure bewirken eine noch grössere Temperaturerniedrigung, da sie das Krystallisationswasser in festem Zustande, d. h. als Eis, enthalten, welches beim Schmelzen Wärme aufnimmt. Ein Gemisch von 15 Thl. $Na^2SO^410H^2O$ mit 12 Thl. konzentrirter Salzsäure bedingt eine Abkühlung, die genügt um Wasser gefrieren zu machen. Beim Behandeln mit HCl bildet sich natürlich etwas NaCl

10) Die sehr grossen und gut ausgebildeten Krystalle dieses Salzes erinnern an das Hydrat $H^2SO^4H^2O$ oder $SO^2(OH)^4$. Ueberhaupt werden beim Ersetzen des Wasserstoffs durch Natrium viele Eigenschaften der Säuren weniger verändert, als beim Ersetzen durch andere Metalle. Dieses wird, aller Wahrscheinlichkeit nach, durch die Gleichheit der Volume bedingt.

H^2SO^4 von Na^2SO^4 nur schwach gebunden wird [11]). Wie $NaHSO^4$, so verlieren auch alle Gemische von Na^2SO^4 mit H^2SO^4 beim Erwärmen Wasser und gehen bei beginnender Rothgluth in das *di*-oder *pyroschwefelsaure Natrium* $Na^2S^2O^7$ über. Dieses wasserfreie Salz scheidet, wenn es bis zu heller Rothgluth erhitzt wird, die Elemente des schwefelsäureanhydrides aus und im Rückstand erhält man wieder das neutrale schwefelsaure Natrium: $Na^2S^2O^7 = Na^2SO^4 + SO^3$. Man ersieht also, dass das neutrale Salz sich mit Wasser, mit anderen Salzen der Schwefelsäure, mit SO^3, H^2SO^4 u. s. w. verbinden kann [11 bis]).

Das schwefelsaure Natrium kann durch doppelte Umsetzungen in das Natriumsalz einer beliebigen anderen Säure übergeführt werden, wenn man zu diesem Zwecke die Flüchtigkeit oder die ungleiche Löslichkeit der verschiedenen Salze benutzt. Dank der Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryums z. B. kann man aus dem schwefelsauren Natrium das Natriumhydroxyd oder das Aetznatron darstellen, wenn man zur Lösung des Salzes Aetzbaryt zusetzt: $Na^2SO^4 + Ba(HO)^2 = BaSO^4 + 2NaHO$. Geht man von irgend einem Baryumsalze BaX^2 aus, so erhält man das entsprechende Natriumsalz: $Na^2SO^4 + BaX^2 = BaSO^4 + 2NaX$. Das hierbei entstehende schwefelsaure Baryum erhält man im Niederschlage, da es fast unlöslich ist, während das Aetznatron oder das Salz NaX in Lösung bleibt, denn die *Natriumsalze sind* im Allgemeinen *löslich.* Nach Berthollet's Lehre lassen sich solche Fälle immer voraussehen.

Die *Zersetzungs*-Reaktionen des schwefelsauren Natriums bestehen hauptsächlich im Ausscheiden von Sauerstoff. An und für sich ist das Salz sehr beständig und nur bei der Schmelztemperatur des Eisens scheidet es die Elemente des Anhydrids SO^3 aus, aber auch dann nicht vollständig, sondern nur theilweise. Dagegen lässt sich der Sauerstoff dem schwefelsaurem Natrium, wie auch den anderen

---

11) In Lösung erleidet das saure Salz, aller Wahrscheinlichkeit nach, eine um so grössere Zersetzung, je grösser die vorhandene Wassermasse ist (Berthelot). Die spezifischen Gewichte der Lösungen sind nach Marignac bei $15°/4° = 9992 + 77{,}92p + 0{,}239\ p^2$ (vrgl. Anm. 7). Aus diesen Angaben und den spezifischen Gewichten von H^2SO^4 ergibt sich, dass beim Vermischen der Lösungen von H^2SO^4 mit Na^2SO^4 immer *Ausdehnung* stattfindet; beim Vermischen z. B. von $H^2SO^4 25H^2O$ mit $Na^2SO^4 + 25H^2O$ erhält man aus 483 Vol. 486. Schwache Lösungen absorbiren hierbei Wärme (vrgl. Kap. 10. Anm. 27). Dennoch entstehen und erscheinen in Krystallform Salze, die noch mehr Säure enthalten; z. B. beim Abkühlen einer Lösung von 1 Theil Na^2SO^4 mit 7 Th. H^2SO^4 scheiden sich die Krystalle $NaHSO^4H^2SO^4$ aus, die bei 100° schmelzen, während der Schmelzpunkt von $NaHSO^4$ bei 149° liegt (Schultz 1868).

11 bis) Um die im Salze $NaHSO^4$ vorhandene schwache Bindung zu demonstriren, sei erwähnt, dass dasselbe unter verringertem Drucke viel leichter, als unter gewöhnlichem dissoziirt und unter Wasserverlust $Na^2S^2O^7$ bildet; eine Eigenschaft, die sogar zur fabrikmässigen Darstellung dieses Salz benutzt wird.



Salzen der Schwefelsäure, mit Hilfe von Substanzen entziehen, welche sich leicht mit Sauerstoff verbinden, z. B. Kohle und Schwefel. Der Wasserstoff ist jedoch nicht im Stande, diese Wirkung auszuüben. Erwärmt man schwefelsaures Natrium mit Kohle, so scheiden sich CO^2 und CO aus und man erhält je nach Umständen entweder die niedere Sauerstoffverbindung Na^2SO^3, das schwefligsaure Natrium (z. B. bei der Glasfabrikation) oder die Zersetzung schreitet weiter und es bildet sich Na^2S, Schwefelnatrium, nach der Gleichung: $Na^2SO^4 + 2C = 2CO^2 + Na^2S$.

Auf Grund dieser Reaktion wird der grösste Theil des fabrikmässig gewonnenen schwefelsauren Natriums zu *Soda*, d. h. zu dem *kohlensauren Salze* oder Natriumcarbonat Na^2CO^3 verarbeitet, welches die verschiedenartigste Anwendung findet. Infolge der schwach sauren Eigenschaften der Kohlensäure verhalten sich die kohlensauren Salze in vielen Fällen wie die wasserfreien Oxyde selbst oder wie deren Hydrate. Daher wird das kohlensaure Natrium vielfach seiner alkalischen Eigenschaften wegen benutzt. Beim Einwirken selbst schwacher organischer Säuren z. B. scheidet es sogleich seine Kohlensäure aus und bildet das Natriumsalz der einwirkenden organischen Säure. Eine Sodalösung zeigt auf Lakmus schon alkalische Reaktion und kann in zahlreichen Fällen direkt wie ein Alkali wirken. Analog den Alkalien löst das kohlensaure Natrium z. B. einige organische Substanzen (Harze, Säuren) und wird daher wie die Alkalien und die Seife (die gleichfalls durch das in ihr enthaltene Alkali wirkt) zur Entfernung solcher Substanzen, namentlich beim Bleichen von Geweben, z. B. von Kattun und ähnlichen benutzt. In bedeutender Menge dient das kohlensaure Natrium zur Darstellung des Natronhydrats oder des Aetznatrons selbst, das gleichfalls eine ausgedehnte Anwendung findet.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass die grossen Sodafabriken sich zunächst mit Schwefelsäure zum Ueberführen des Kochsalzes in schwefelsaures Natrium versorgen müssen, um aus letzterem dann die Soda und das Aetznatron darzustellen. In diesen Fabriken werden also alkalische Substanzen (Soda und Aetznatron) und Säuren (Schwefel- und Salzsäure) dargestellt, d. h. solche chemische Produkte, die sich durch die grösste Reaktionsfähigkeit auszeichnen und in der Technik daher häufig verwendet werden. Unter chemischen Fabriken versteht man infolge dessen hauptsächlich Sodafabriken.

Der Umwandlungsprozess des Natriumsulfats in Soda geht bei starkem Erhitzen eines Gemisches dieses Salzes mit Kohle und kohlensaurem Kalk vor sich. Hierbei finden die folgenden Reaktionen statt: zuerst wird das Natriumsulfat durch die Kohle desoxydirt und bildet Schwefelnatrium und Kohlensäuregas: $Na^2SO^4 + 2C = Na^2S + 2CO^2$. Das entstandene Schwefelnatrium tritt dann mit

dem kohlensauren Kalke in doppelte Umsetzung und es entstehen Schwefelcalium und Soda:

$$\underset{\text{Schwefelnatrium}}{Na^2S} + \underset{\text{Kohlensaurer Kalk}}{CaCO^3} = \underset{\text{Soda}}{Na^2CO^3} + \underset{\text{Schwefelcalcium.}}{CaS}$$

Hierbei wird aussērdem ein Theil des überschüssigen kohlensauren Kalks durch die Hitze in Kalk und Kohlensäuregas zersetzt: $CaCO^3 = CaO + CO^2$, während das Kohlensäuregas mit der überschüssigen Kohle Kohlenoxyd bildet, was man zu Ende der Reaktion an dem Erscheinen der blauen Flamme des Kohlenoxyds erkennt.

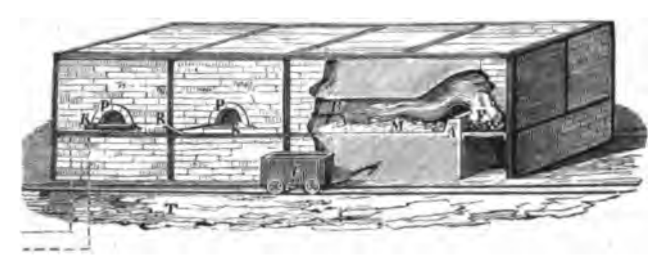


Fig 113. Aeussere Ansicht eines Flammenofens zur Darstellung von Soda (die vordere Wand beim Herde ist der Deutlichkeit wegen entfernt). *F* ist der Herd, in *M* befindet sich das Gemisch von Na^2SO^4, C und $CaCO^3$, welches in den vom Herde entferntesten Theil des Ofen durch eine obere (nicht angegebene) Oeffnung eingeschüttet wird; *PP* sind Oeffnungen zum Umrühren und Vorschieben der Masse mit langen eisernen Krücken *KK*. Die Masse wird so lange erhitzt, bis sie in breiigen Fluss kommt und dann aus dem Ofeu in flache auf Wagen (*C*) befindliche Blechkästen gekrückt. 1/100

Als Resultat erhält man auf diese Weise aus einer Masse, die Na^2SO^4 enthielt, eine Masse, die aus Na^2CO^3, CaS und CaO besteht, die aber das bei ber Reaktion entstehende Schwefelnatrium nicht, od·r richtiger nur in geringer Menge, enthält. Der ganze Prozess, der bei hoher Temperatur verläuft, lässt sich durch die drei oben angeführten Gleichungen ausdrücken, wenn dabei in Betracht gezogen wird, dass auf zwei Molekeln CaS eine Molekel CaO entsteht [12]). Die summirten Reaktionen lassen sich dann in der folgenden Gleichung zusammenfassen: $2Na^2SO^4 + 3CaCO^3 + 9C = 2Na^2CO^3 +$

12) Das Schwefelcalcium CaS wird, wie auch viele andere in Wasser lösliche Schwefelmetalle, durch Wasser zersetzt, da der Schwefelwasserstoff eine sehr schwache Säure ist: $CaS + H^2O = CaO + H^2S$. Durch Einwirken von viel Wasser auf Schwefelcalcium lässt sich Kalk ausfällen; wenn man aber mit einer Kalklösung einwirkt, so stellt sich ein Gleichgewichtszustand her, wobei sich das fast unverändert bleibende System $CaO + 2CaS$ bildet. Der das Produkt der Einwirkung von Wasser auf CaS bildende Kalk setzt der Einwirkung eine Grenze. Wenn daher in der Sodalauge kein Ueberschuss an Kalk vorhanden wäre, so würden die Schwefelverbindungen theilweise in die Lösung übergehen (die in Wirklichkeit nur sehr wenig davon enthält). Bei der Sodagewinnung werden also die Bedingungen, unter denen der Gleichgewichtszustand eintritt, eingehalten, indem der Prozess in der Weise geleitet wird, dass das unveränderliche Produkt CaO2CaS entsteht. Anfangs hielt man dieses Produkt für eine besondere unlösliche Verbindung, aber die selbstständige Existenz derselben ist durch Nichts bewiesen.

$CaO + 2CaS + 10CO$. Die in den Fabriken angewandten Mengen entsprechen dem durch vorliegende Gleichung ausgedrückten Verhältniss. Zur Zersetzung werden Flammenöfen benutzt, in welche von oben aus ein Gemisch aus 1000 Theilen schwefelsauren Natriums, 1040 Theilen kohlensauren Calciums (in Form von ziemlich porösem Kalkstein) und 500 Theilen Steinkohlenklein eingeführt wird. Dieses Gemisch wird zuerst in dem von der Feuerung entfernteren Theile des Ofens geglüht und dann allmählich näher geschoben, wobei die Masse mit eisernen Krücken gemischt wird. Die entstehende halbflüssige Masse wird nach Beendigung des Prozesses abgekühlt und dann der methodischen Auslaugung [13]) unterworfen, wobei die Soda

13) Unter *methodischem Auslaugen* versteht man das Ausziehen einer löslichen Substanz durch Wasser aus einer Masse, in welcher sie enthalten ist. Es wird in der Weise ausgeführt, dass keine schwachen, wässrigen Lösungen entstehen und im Rückstande dennoch nichts von der löslichen Substanz zurückbleibt, In der Praxis ist dies eine sehr wichtige Aufgabe bei vielen technischen Betrieben, bei welchen aus einer gegebenen Masse alles in Wasser Lösliche ausgezogen werden muss. Man erreicht dies leicht, indem man die auszuziehende Masse zuerst mit Wasser übergiesst, die entstehende starke Lösung abgiesst, wieder Wasser aufgiesst, nach einiger Zeit die Lösung ebenso entfernt, von neuem Wasser zusetzt u. s. w., bis die Masse ausgelaugt ist. Auf diese Weise erhält man jedoch zuletzt so schwache Lösungen, dass es unvortheilhaft wird, sie einzudampfen. Dies wird dadurch vermieden, dass man das frische, erwärmte Wasser, das zum Auslaugen bestimmt ist, nicht auf die frische Masse giesst, sondern auf die, welche schon früher theilweise ausgelaugt wurde. Das frische Wasser gibt auf diese Weise eine schwache Lösung, die dann weiter benutzt wird. Die zuletzt entstehende bereits starke Lösung oder Lauge lässt man aus dem Theile des Apparates herausfliessen, in welchen die frische, noch nicht ausgelaugte Masse gelegt wurde, durch deren Auslaugung endlich die möglichst vollständige Sättigung der aus den anderen Theilen kommenden Lösung erreicht wird. Die Auslaugeapparate bestehen gewöhnlich aus mehreren unter einander kommunizirenden Gefässen, in welche abwechselnd, in einer bestimmten Reihenfolge, die zum Auslaugen bestimmte Masse gebracht und Wasser eingelassen wird, ebenso, wie aus ihnen die entstandene Lauge abgezogen und der ausgelaugte Rückstand herausgenommen wird. Fig. 114 veranschaulicht einen solchen Apparat, der aus vier unter einander der Reihe nach verbundenen Gefässen besteht. Das in eines dieser Gefässe gegossene Wasser fliesst durch die beiden folgenden und wird aus dem vierten abgelassen. In diesem letzteren muss sich die frische auszulaugende Masse befinden, während das frische Wasser in das Gefäss geleitet wird, welches die schon am meisten ausgelaugte Masse enthält. Durch ein kommunizirendes Heberrohr, das vom Boden dieses Gefässes ausgeht

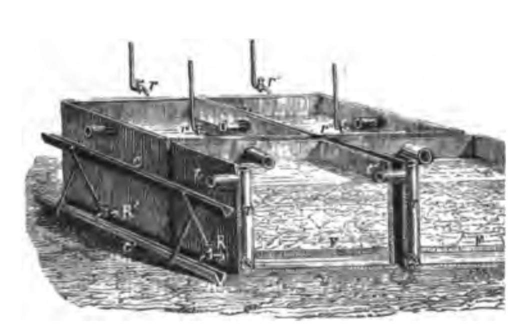


Fig. 114, Apparat zum systematischen Auslaugen der Rohsoda. Das Wasser wird aus den Hähnen *rr* abwechselnd in die einzelnen Gefässe eingelassen, während zum Ablassen der gesättigten Lauge die Hähne *RR* dienen 1/100.

in Lösung geht und das Gemisch von CaO mit CaS die sogenannten «Sodarückstände» bildet [14]).

Der beschriebene Prozess der Sodagewinnung wurde im Jahre 1808 vom französischen Arzte Leblanc entdeckt und wird daher als „*Leblanc'scher Sodaprozess*" bezeichnet. Bemerkenswerth

---

und am oberen Rande des folgenden ausläuft, fliesst die Lösung in dieses letztere, auf dieselbe Weise dann in das nächstfolgende, um endlich, nachdem es mit der eben eingefüllten Masse im letzten Gefässe in Berührung gekommen, abgelassen zu werden. Der nur aus Unlöslichem bestehende Inhalt des Gefässes, durch welches zuerst das frische Wasser durchgelassen worden war, wird entfernt und dieses Gefäss wieder mit frischer Masse beschickt. Darauf wird auf dieselbe Weise mit dem nächsten Gefässe verfahren u. s. w. Die Flüssigkeiten in den einzelnen Auslaugegefässen werden sich natürlich infolge der verschiedenen Dichte der Lösungen auf ungleichem Niveau befinden.

14) In diesen Rückständen befindet sich aller Schwefel, welcher in der zum Zersetzen des Kochsalzes erforderlichen Schwefelsäure verbraucht wird und mit den Rückständen auch verloren geht. Diese Rückstände bilden eine Last und verursachen unnütze Unkosten den nach dem Leblanc'schen Verfahren arbeitenden Sodafabriken. Von den verschiedenen zur Rückgewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen vorgeschlagenen Methoden erwähne ich nur die folgende, da sie im chemischen Sinne lehrreich ist.

Nach Kinaston (1885) werden die Sodarückstände mit einer $MgCl^2$-Lösung (vom spez. Gew. 1,21) bearbeitet; hierbei entweicht Schwefelwasserstoff: $CaS + MgCl^2 + 2H^2O = CaCl^2 + Mg(OH)^2 + H^2S$. Leitet man jetzt Schwefligsäuregas ein, so bildet sich unlösliches schwefligsaures Calcium: $CaCl^2 + Mg(OH)^2 + SO^2 = CaSO^3 + MgCl^2 + H^2O$. Die zugleich mit $CaSO^3$ entstandene Lösung von $MgCl^2$ wird von Neuem derselben Bearbeitung unterworfen, während aus dem (ausgewaschenen) Salze $CaSO^3$ durch Einwirken von schwacher Salzsäure und H^2S in der Kälte der Schwefel gewonnen wird: $CaSO^3 + 2H^2S + 2HCl = CaCl^2 + 3H^2O + 3S$.

Beim Auslaugen der aus dem Sodaofen kommenden Masse gehen zugleich mit der Soda noch die folgenden Beimengungen in die entstehende Lösung über: viel Aetznatron, das durch Einwirken des Kalks auf die Soda entsteht, sodann Natriumsulfat, das der Zersetzung entgangen ist, Schwefelnatrium, das sich bei der ersten Einwirkung der Kohle auf das Natriumsulfat bildet, und noch einige andere Verbindungen (schwefligsaures Natrium z. B.), von denen weiter noch die Rede sein wird. Die erhaltene unreine Sodalösung wird eingedampft. Hierzu benutzt man die Wärme der Sodaöfen und des entweichenden Rauches und spart auf diese Weise an Brennmaterial. Da der Sodaprozess nur bei hoher Temperatur vor sich geht, so müssen auch der Rauch und die aus dem Sodaofen schlagende Flamme eine hohe Temperatur besitzen. Die Eindampfpfannen werden unmittelbar am Sodaofen aufgestellt, so dass dessen Rauchgase unter denselben hinwegziehen und hierbei ihre Wärme der in den Pfannen oder Kesseln befindlichen Sodalösung abgeben. Beim Eindampfen dieser Lösung scheidet sich zuerst Natriumsulfat und dann erst Natriumcarbonat aus. Dieses letztere (die Soda) wird ausgeschöpft und zunächst auf geneigte Flächen bildende Bretter gebracht, damit die anhaftende Flüssigkeit abtropfen kann. In der Lösung bleibt Aetznatron mit unzersetzt gebliebenem Kochsalz zurück.

Die auf diese Weise erhaltene Rohsoda wird mittelst Krystallisation gereinigt. Zu dem Zwecke lässt man die gesättigte Sodalösung bei Temperaturen unter 30° in gut gelüfteten Räumen, damit der sich bildende Wasserdampf entweichen kann, krystallisiren. Hierbei bilden sich die grossen durchsichtigen Sodakrystalle von der Zusammensetzung $Na^2CO^310H^2O$, die an der Luft verwittern (vergl. Kap. 1).

sind die Umstände der Entdeckung desselben. Die in der Praxis so vielfach angewandte Soda wurde lange Zeit hindurch ausschliesslich aus der Asche von Seetangen gewonnen (Kap. 11 Seite). Auch heute noch ist diese Methode an den Küsten der Normandie in Gebrauch. In Frankreich, wo seit Langem sehr bedeutende Mengen von Soda zur Darstellung von Seife (der sogen. Marseiller) und bei der Herstellung von Geweben verbraucht wurden, reichte die an den Ufern des Landes gewonnene Soda bei weitem nicht aus und musste der fehlende Theil importirt werden. Während der Revolutionskriege trat daher, als die Einfuhr ausländischer Waaren nach Frankreich aufhörte, bald ein Mangel an Soda ein und die Französische Akademie der Wissenschaften setzte einen Preis für die Entdeckung einer vortheilhaften Methode zur Darstellung von Soda aus Kochsalz aus. Leblanc schlug damals seine, durch ihre grosse Einfachheit sich auszeichnende Methode vor [15]).

Von den anderen Methoden zur fabrikmässigen Darstellung der Soda ist der *Ammoniaksoda-Prozess* [16]) von Wichtigkeit. Bei demselben

15) Die Nachtheile des Leblanc'schen Sodaverfahrens sind: die massenhafte Anhäufung der «Sodarückstände», welche bei der relativen Billigkeit des Schwefels (namentlich in Form von Kiesen) keine entsprechende Verwendung finden (obgleich sie zur Gewinnung von Schwefel und Schwefelverbindungen benutzt werden können und auch benutzt werden) und die zu vielen Zwecken ungenügende Reinheit der entstehenden Soda. Die Vortheile des Verfahrens bilden, abgesehen von der Einfachheit und Billigkeit desselben, die gleichzeitige Gewinnung verschiedener Säuren, die technisch verwandt werden, die Darstellung von Chlor und Chlorkalk, mit Hilfe der in grossen Mengen als Nebenprodukt entstehenden Salzsäure, und namentlich die leichte Gewinnung von Aetznatron, nach welchem in der Technik die Nachfrage mit jedem Jahre zunimmt. In Gegenden, wo Kochsalz, Kiese, Kohle und Kalksteine (d. h. die zur Sodafabrikation erforderlichen Materialien) sich gleichzeitig vorfinden, wie z. B. am Ural oder im Gebiet des Don, sind alle Bedingungen zur Entwickelung der Sodafabrikation in grossem Maassstabe gegeben. Noch günstiger liegen die Bedingungen dort, wo, wie im Kaukasus, das schwefelsaure Natrium bereits in der Natur angetroffen wird. Dieses Salz wird übrigens hauptsächlich, ebenso wie auch ein nahmhafter Theil des von den Sodafabriken produzirten Natriumsulfats zur Glasfabrikation verwendet. Von überwiegender Bedeutung sind bis jetzt noch die Sodafabriken Englands.

Von den zahlreichen und verschiedenartigsten anderen Verfahren zur Sodagewinnung aus NaCl seien die folgenden erwähnt. Durch Bleioxyd PbO wird NaCl unter Bildung von $PbCl^2$ und Natriumoxyd zersetzt, welches mit CO^2 Soda gibt (Methoda von Scheele). Nach Carny erhält man geringe Sodamengen, wenn man mit Kalk behandeltes NaCl an der Luft stehen lässt. Nach der Methode von E. Kopp wird ein Gemisch von (125 Th.) Natriumsulfat, (80 Th.) Eisenoxyd und (55 Th.) Kohle in gewöhnlichen Sodaöfen geglüht. Hierbei entsteht die in Wasser unlösliche, unbeständige Verbindung $Na^6Fe^4S^3$, die durch Absorption von O und CO^2 in Soda und FeS übergeht. Letzteres kann durch Rösten in das zur Schwefelsäurefabrikation erforderliche Schwefligsäuregas und das bei diesem Verfahren wieder nothwendige Fe^2O^3 übergeführt werden. Nach der Methode von Gunt wird Na^2SO^4 in Na^2S übergeführt und letzteres durch einen Strom von CO^2 mit Wasserdämpfen zersetzt, wobei H^2S entweicht und Soda entsteht.

Soda wird auch aus Kryolith gewonnen (vergl. das Kap. über Al).

16) Diese Methode, auf die zuerst Türk hingewiesen und die Schlösing ausge-

werden in die natürliche, gesättigte Kochsalzlösung direkt zuerst NH^3-Dämpfe und dann CO^2 im Ueberschusse eingeleitet, damit sich das saure kohlensaure Ammonium $(NH^4)HCO^3$ bilde. Durch doppelte Umsetzung dieses Salzes mit NaCl entstehen dann das saure Salz $NaHCO^3$, das sich seiner geringen Löslichkeit wegen ausscheidet, und NH^4Cl, das (mit etwas NaCl und $NaHCO^3$) in Lösung bleibt. Aus dem Salmiak erhält man (durch Erwärmen mit Kalk oder Magnesia) wieder NH^3 und aus dem Salze $NaHCO^3$ durch Glühen Soda und zwar in sehr reinem Zustande.

Die Soda [17]) verliert, ebenso wie Na^2SO^4, beim Erwärmen leicht alles Wasser und schmilzt, wenn sie wasserfrei ist, bei heller Rothgluth (bei 814°). In der Flamme eines Gasbrenners lässt sich eine geringe Sodamenge, die man mittelst eines Platindrahtes in die Flamme bringt, verflüchtigen. In den Glasschmelzöfen geht ein Theil der Soda immer in den dampfförmigen Zustand über. Das Verhalten der Soda zu Wasser ist in Vielem dem des schwefelsauren Natriums analog [18]). Die

---

arbeitet hatte, ist von Solvay in die Technik eingeführt worden. In Russland ist die erste grosse nach dem Solvay'schen Verfahren arbeitende Fabrik (1883) in Bereznjaki an der Kama im Gouvernement Perm errichtet worden; dieselbe gehört Ljubimow. Für Russland, wo noch grosse Mengen von Chlorkalk aus dem Auslande eingeführt und Manganerze ausgeführt werden, sind jedoch Sodafabriken, die nach dem Leblanc'schen Verfahren arbeiten würden, am nothwendigsten. Die Sache ist zwar schon in Angriff genommen worden, hat sich aber bis jetzt noch nicht entwickelt.

17) Die im Handel befindliche (kalzinirte, wasserfreie) Soda ist selten rein; die krystallisirte Soda ist gewöhnlich reiner. Die Reinigung gelingt am besten, wenn man eine gesättigte Sodalösung so lange eindampft, bis $^1/_3$ der Flüssigkeit verdampft ist, die ausgeschiedene Soda dann aufsammelt, mit kaltem Wasser auswäscht, darauf mit einer starken Ammoniaklösuug schüttelt, die Flüssigkeit abgiesst und glüht. Die Beimengungen der Soda bleiben hierbei in der Mutterlauge, im Wasser und in der Ammoniaklösung.

18) Die Aehnlichkeit ist so gross, dass man zu ihrer Erklärung bei der Verschiedenheit der molekularen Zusammensetzung von Na^2SO^4 und Na^2CO^3 die Salze auf den Typus $(NaO)^2R$ beziehen muss, in welchem $R = SO^2$ oder $= CO$ ist. Viele andere Natriumsalze enthalten gleichfalls $10H^2O$.

Das spezifische Gewicht des Natriumcarbonats Na^2CO^3 ist 2,48, das des Salzes mit 10 Wassermolekeln 1,46. Von dem 7 Wassermolekeln enthaltenden Salze sind (nach Loewel, Marignac, Rammelsberg) zwei Modifikationen bekannt, welche gleichzeitig beim Abkühlen der gesättigten Lösung unter einer Alkoholschicht entstehen; die eine ist weniger beständig (entsprechend dem schwefelsauren Salze) und zeigt bei 0° eine Löslichkeit von 32 Th. Na^2CO^3 in 100 Th. Wasser, die andere ist beständiger; ihre Löslichkeit beträgt 20 Th. Na^2CO^3 in 100 Th. Wasser. Von dem Salze mit 10 Wassermolekeln lösen sich in 100 Th. Wasser bei $0° = 7{,}0$, bei $20° = 21{,}7$ und bei $30° = 37{,}2$ Th. Na^2CO^3. Bei 80° lösen sich nur 46,1 bei 90° 45,7 und bei 100° 45,4 Th. Na^2CO^3. Das spezifische Gewicht der Sodalösungen lässt sich (nach Gerlach und Kohlrausch) bei 15°/4° durch die Parabel $s = 9992 + 104{,}5\,p + 0{,}165\,p^2$ ausdrücken. Das Volum schwacher Sodalösungen ist nicht nur geringer als die Summe der Volume des wasserfreien Salzes und des Wassers, sondern auch geringer als das Volum des darin enthaltenen Wassers. 1000 Gramm der einprocentigen Lösung z. B. nehmen bei 15° ein Volum von 990,4 CC. ein (das spez. Gew. ist 1,0097), enthalten aber 900 Gr. Wasser, deren

grösste Löslichkeit entspricht der Temperatur von 37°. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt die Soda gleichfalls mit 10 Molekeln Wasser und bildet Krystalle, welche ebenso, wie die des Glaubersalzes, bei 34° schmelzen. Sodann gibt die Soda auch übersättigte Lösungen und scheidet, je nach den Bedingungen, verschiedene Verbindungen mit Krystallisationswasser aus (vrgl. Seite 122).

Bei Rothgluth scheidet überhitzter Wasserdampf aus kohlensaurem Natrium Kohlensäuregas aus und bildet Aetznatron: $Na^2CO^3 + H^2O = 2NaHO + CO^2$. Die Kohlensäure CO^2 wird hier durch Wasser ersetzt, was durch ihren schwach sauren Charakter bedingt wird. Direkt in Natriumoxyd und Kohlensäuregas zersetzt sich aber das kohlensaure Natrium nur in sehr geringem Grade; beim Schmelzen von Soda scheidet sich z. B. nur 1 pCt. CO^2 aus [19]). Dagegen verlieren die kohlensauren Salze vieler anderen Metalle, z. B. des Ca, Cu, Mg, Fe und ähnl. beim Glühen alles CO^2. Dieses weist auf die bedeutende Energie der Base hin, die in der Soda enthalten ist. Mit den löslichen Salzen der meisten Metalle scheidet das kohlensaure Natrium Niederschläge — die unlöslichen kohlensauren Salze dieser Metalle oder deren Oxydhydrate—aus (im letzteren Falle entweicht Kohlensäuregas). Mit Baryumsalzen z. B. bildet sich unlösliches kohlensaures Baryum ($BaCl^2 + Na^2CO^3 = 2NaCl + BaCO^3$), mit den Salzen der Thonerde Thonerdehydrat unter Ausscheidung von Kohlensäuregas: $3Na^2CO^3 + Al^2(SO^4)^3 + 3H^2O = 3Na^2SO^4 + 2Al(OH)^3 + 3CO^2$. Das Natriumcarbonat scheidet wie alle kohlensauren Salze mit allen irgend energischen Säuren Kohlensäuregas aus. Wenn aber zu einer Sodalösung allmählich mit Wasser verdünnte Säure gegossen wird, so findet Anfangs keine Entwickelung von Kohlensäuregas statt, weil dasselbe mit dem noch nicht zersetzten Theil der Soda das *saure* oder das *doppeltkohlensaure Natrium* $NaHCO^3$ (Natriumbicarbonat) bildet. Die Zusammensetzung dieses Salzes kann man sich aber auch in der Weise vorstellen, dass man sie als Verbindung von Kohlensäure H^2CO^3 mit dem neutralen Salze Na^2CO^3 ansieht, analog den Verbindungen dieses letzteren mit Was-

---

Volum bei 15° 990,8 cc. beträgt. Dieser verhältnissmässig seltene Fall (wir treffen ihn noch bei den NaHO-Lösungen) entspricht den schwachen Lösungen, bei welchen der Werth von A grösser als 100 ist, wenn das spez. Gew. des Wassers bei 4° = 10000 und das der Lösung durch die Parabel $s = S_0 + Ap + Bp^2$ ausgedrückt wird, wobei S_0 das spez. Gewicht des Wassers ist (Ausführlicheres findet man in meinem Werke: «Untersuchung wässriger Lösungen» 1887 § 94 und 95; russisch). Das spez. Gew. einer 5-procentigen Sodalösung ist bei 15°/4° = 1,0520, einer 10 proc. 1,1057 und einer 15 proc. 1,1603. Die von der Temperatur bedingten Aenderungen des spezifischen Gewichts sind hier fast dieselben wie bei den NaCl-Lösungen bei gleichem Procentgehalte.

19) Nach der Beobachtung von Pickering. Nach Rose scheidet sich auch beim Kochen von Na^2CO^3-Lösungen etwas CO^2 aus.



ser. Für diese Auffassung spricht: 1-tens die Existenz eines anderen Salzes von der Zusammensetzung $Na^2CO^3 2NaHCO^3 2H^2O$ (anderthalbfach kohlensaures Natrium), das man beim Abkühlen einer gekochten Lösung des doppeltkohlensauren Natriums und beim Vermischen des letzteren mit dem neutralen Salze erhält und dessen Zusammensetzung sich nicht mehr, wie beim doppeltkohlensauren Natrium, von dem normalen Hydrate der Kohlensäure ableiten lässt [20]); und 2-tens der Umstand, dass die Krystalle des sauren Salzes kein Krystallisationswasser enthalten, da bei ihrer Bildung (die nur bei niederen Temperaturen erfolgt, analog der Bildung der krystallinischen Verbindungen mit Wasser) das Krystallisationswasser der Soda ausgeschieden und durch die Elemente der Kohlensäure das Wasser gleichsam ersetzt wird. Jedoch ist das saure kohlensaure Natrium immer unbeständig, denn es scheidet nicht nur beim Glühen, sondern sogar bei schwachem Erwärmen seiner Lösung und selbst bei gewöhnlicher Temperatur in feuchter Luft CO^2 aus und geht in das neutrale Salz über. Trotzdem kann das saure kohlensaure Natrium leicht rein in Krystallen erhalten werden, wenn man in eine starke Sodalösung unter Abkühlen Kohlensäuregas einleitet. Das saure Salz scheidet sich hierbei direkt in Krystallen aus, da es in Wasser weniger löslich ist, als das neutrale Salz [21]). Noch leichter bildet es sich beim Verwittern

20) Das anderthalbfach saure Salz besitzt übrigens alle Eigenschaften einer bestimmten chemischen Verbindung: es krystallisirt in durchsichtigen Krystallen, besitzt eine konstante Zusammensetzung und unterscheidet sich in seiner Löslichkeit von dem neutralen und sauren Salze. In der Natur findet es sich unter dem Namen Trona, Urao und and. Nach Watts und Richards (1886) lassen sich durch Vermischen einer beim Erwärmen gesättigten Lösung des neutralen kohlensauren Salzes mit einer konzentrirten Lösung des sauren Salzes leicht Krystalle von der Zusammensetzung $NaHCO^3Na^2CO^3 2H^2O$ darstellen, wenn die Temperatur über 35° beträgt. Dieselbe Zusammensetzung kommt nach Laurent dem natürlichen Urao zu (Boussingault). An der Luft ist das saure kohlensaure Natrium sehr beständig; durch Ueberführen in dasselbe lässt sich Soda in grösseren Mengen in reinem Zustande erhalten. Theoretisch sind solche Verbindungen nur wenig erforscht, sie bieten aber ein besonderes Interesse, weil sie wahrscheinlich der Orthokohlensäure $C(OH)^4$ und gleichzeitig auch den Doppelsalzen (z. B. dem Astrachanit) entsprechen (vrgl. Kap. 14).

21) 100 Th Wasser lösen bei 0° 7 Th. des sauren Salzes, was 4,3 Th. des wasserfreien neutralen Salzes entspricht, während von diesem letzteren in 100 Th. Wasser bei 0° sich 7 Th. lösen. Die Löslichkeit des sauren Salzes ändert sich ziemlich regelmässig 100 Th. Wasser lösen bei 15°—9 Th. und bei 30°—11 Th. desselben. Das Ammoniumsalz und namentlich das Kaliumsalz sind in Wasser viel löslicher. Auf diesen Löslichkeitsunterschieden beruht der Ammoniaksodaprozess. Von dem doppeltkohlensauren Ammonium lösen sich bei 0° in 100 Th. Wasser 12 Th., bei 30°—27 Th. Die Löslichkeit zeigt also eine bedeutende Zunahme mit der Temperatur.

Die Zersetzbarkeit der gesättigten Lösung des sauren kohlensauren Ammoniums ist jedoch geringer, als die Zersetzbarkeit der Lösung des doppeltkohlensauren Natriums. Die gesättigten Lösungen dieser Salze besitzen in der That folgende Spannungen des Gemisches von CO^2 und H^2O-Dämpfen: bei 15° und 50° beträgt die Spannung beim

von Sodakrystallen, die sehr leicht in bedeutender Menge Kohlensäuregas absorbiren [22]). Das saure kohlensaure Natrium krystallisirt gut, jedoch nicht in so grossen Krystallen, wie die Soda; es besitzt einen salzartigen Geschmack, nicht den alkalischen der Soda, und eine schwach alkalische, fast neutrale Reaktion. Schon bei 70° scheidet seine Lösung CO^2 aus und beim Kochen wird die Gasentwickelung eine sehr reichliche. Aus dem Gesagten folgt, dass dieses Salz in zahlreichen Reaktionen, namentlich beim Erwärmen, ähnlich dem neutralen Salze wirken muss; selbsverständlich wird es aber auch seine Eigenthümlichkeiten besitzen. Eine Lösung von kohlensaurem Natrium ruft z. B. in Lösungen von neutralen Magnesiumsalzen eine Trübung (oder einen Niederschlag) von kohlensaurem Magnesium $MgCO^3$ hervor, während saures kohlensaures Natrium hierbei keinen Niederschlag bildet, da kohlensaures Magnesium in Gegenwart von überschüssiger Kohlensäure löslich ist.

Das *Aetznatron*, NaHO, (Natriumhydroxyd, Natronhydrat), das dem Natrium entsprechende Alkalihydrat wird gewöhnlich aus Soda durch Einwirken von Kalk dargestellt [23]). Man verfährt in folgender Weise. Eine schwache meist 10 procentige Sodalösung [24]) kocht man in gusseisernen oder silbernen Kesseln, (da NaHO auf Eisen und Silber nicht einwirkt) und setzt allmählich während des Siedens Kalk hinzu. Letzterer ist in Wasser nur wenig, aber immerhin

---

Natriumsalz 120 und 750 Millim. und beim Ammoniumsalz 120 und 563 Mm. Diese Daten sind für das Verständniss der Erscheinungen beim Ammoniaksodaprozesse von grosser Bedeutung. Nach denselben muss bei stärkerem Drucke das Natriumsalz sich in grösserer Menge bilden, wenn das Ammoniumsalz im Ueberschuss vorhanden ist.

22) Krystallinische Soda absorbirt (wenn sie zerkleinert ist) gleichfalls CO^2, scheidet aber zugleich ihr Krystall-Wasser aus: ($Na^2CO^3 10H^2O + CO^2 = Na^2CO^3 H^2CO^3 + 9H^2O$); ein Theil der Soda löst sich in diesem Wasser und in die entstehende Lösung gehen auch alle in der Soda enthaltenen Beimengungen über. Soll die Bildung einer solchen Lösung verhindert werden, so wendet man ein Gemisch von geglühter und krystallinischer Soda an. Das doppeltkohlensaure Natrium (Natriumbicarbonat) wird hauptsächlich für den inneren Gebrauch dargestellt und gewöhnlich einfach «*Soda*» genannt, z. B. in den sogen. Sodapulvern; benutzt wird es zu künstlichen Mineralwassern, zur schnellen Entwickelung von grösseren Mengen CO^2 bei der Bereitung von kohlensäurehaltigem Wasser im Hausgebrauch, zur Bereitung von Digestivpastillen, welche den in Essentuki (im Kaukasus) und Vichy bereiteten (pastilles digestives de Vichy) ähnlich sind u. s. w.

23) Natron bezeichnet in der Chemie Natriumoxyd; daher muss das Wort Natron von Natrium, d. h. von dem Metalle, scharf unterschieden werden.

24) Mit wenig Wasser geht die Reaktion überhaupt nicht oder gar in entgegengesetzter Richtung vor sich, indem NaHO und KHO dem $CaCO^3$—CO^2 entziehen (Liebig, Watson, Mitscherlich). Es offenbart sich hier der Einfluss der Masse des Wassers. Nach Herberts lassen sich aber starke Sodalösungen durch Kalk unter vermindertem Drucke zersetzen, was von nicht geringem Interesse sein dürfte, wenn es sich durch weitere Untersuchungen bestätigen sollte.

löslich. Beim Zusetzen des Kalkes wird die klare Sodalösung trübe, indem sich ein Niederschlag ausscheidet, der aus dem fast unlöslichen kohlensauren Kalk besteht, und in der Lösung erhält man, wenn die erforderliche Menge Kalk zugesetzt worden war, das Aetznatron. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung: $Na^2CO^3 + Ca(HO)^2 = CaCO^3 + 2NaHO$. Beim Abkühlen setzt sich der kohlensaure Kalk leicht ab und die klar gewordene, das Aetznatron enthaltende Lösung (die Natronlauge) kann abgegossen werden [25]). Dieselbe wird in guss- oder schmiedeeisernen oder, wenn ganz reines Aetznatron dargestellt werden soll, in silbernen Kesseln eingedampft [26]). Gefässe aus Porzellan, Glas oder ähnlichem Material können

---

25) So lange in der Lösung unzersetzte Soda vorhanden ist, scheidet überschüssige zur Lösung zugesetzte Säure CO^2 aus und die Lösung eines Baryumsalzes bewirkt einen weissen Niederschlag, der mit Säuren aufschäumt (da CO^2 entweicht); (Schwefelsäure gibt gleichfalls einen weissen Niederschlag, $BaSO^4$, der aber in Säuren unlöslich ist). Zur Zersetzung der Soda benutzt man gelöschten, in Wasser zerrührten Kalk. Um reines Aetznatron zu bereiten, löste man früher (nach Berthollet) das erhaltene NaHO in Alkohol, in welchem die Beimengungen (Na^2CO^3, Na^2SO^4) unlöslich sind, während gegenwärtig infolge der Billigkeit des metallischen Natriums, das durch Destillation gereinigt werden kann, *reines Aetznatron* durch Einwirken von Natrium auf eine geringe Quantität Wasser dargestellt wird. Auch durch Krystallisation aus starken Lösungen (bei niedriger Temperatur) lassen sich alle Beimengungen des NaHO vollständig entfernen (vrgl. Anm. 27).

In den nach dem Leblanc'schen Verfahren arbeitenden Sodafabriken wird das Aetznatron direkt aus der beim Eindampfen der Sodalösung zurückbleibenden Lauge gewonnen (Anm. 14). In grösserer Menge entsteht es, wenn ein Ueberschuss an Kohle und Kalk angewendet wird. Nach dem Ausscheiden der weniger löslichen Soda bildet sich eine (infolge ihres Gehaltes an Eisenoxyden) rothgefärbte Lauge, welche das NaHO enthält, aber im Gemisch mit Schwefel- und Cyanverbindungen, die in den Leblanc'schen Sodaöfen entstehen (vrgl. Seite 252 und Kap. 9) und die auch Eisen enthalten. Dampft man die rothe Lauge ein, indem man gleichzeitig Luft einbläst, um die Beimengungen zu oxydiren (zu welchem Zwecke man zuweilen auch $NaNO^3$, Chlorkalk u. dgl. zusetzt), so erhält man zuletzt geschmolzenes NaOH. Die geschmolzene Masse lässt man abstehen, damit sich der eisenhaltige Niederschlag absetze und giesst sie dann in Eisencylinder, in welchen sie erstarrt. Solches Aetznatron enthält 10 pCt. überschüssiges Wasser und eine Beimengung von Salzen, aber fast keine Soda und kein Eisen wenn nur der Prozess richtig geleitet war.

26) Löwig beschrieb eine Methode zur Darstellung von NaHO aus geglühter Soda. Erhitzt man Soda mit überschüssigem Eisenoxyd bis zu dunkler Rothgluth, so entweicht CO^2 und der zurückbleibenden Masse lässt sich das Aetznatron durch warmes Wasser entziehen. In dieser Reaktion, die erfahrungsgemäss sehr leicht vor sich geht, haben wir das Beispiel einer Kontaktwirkung vor uns, die analog der Einwirkung von Fe^2O^3 auf die Zersetzung von $KClO^3$ ist. Die Ursache der Reaktion kann aber auch darin liegen, dass eine geringe Menge von Soda mit dem Eisenoxyd in doppelte Umsetzung tritt und das entstehende kohlensaure Eisen in CO^2 und Fe^2O^3 zerfällt, welches von Neuem in die Reaktion eingeht. Solche Erklärungen, die den *Grund* einer Reaktion ausdrücken sollen, tragen eigentlich nur wenig zur Vervollständigung des elementaren Begriffs des *Kontakts* bei, der meiner Ansicht nach darin besteht dass die Bewegung der Atome in den Molekeln unter dem Einflusse der in Berührung tretenden Substanzen

hierbei nicht benutzt werden, da sie von der Natronlauge angegriffen werden. Beim Eindampfen krystallisirt NaHO nicht, da es in heissem Wasser sehr leicht löslich ist; in Krystallen und zwar mit einem Gehalt an Krystallisationswasser kann man es nur durch Abkühlen erhalten. Dampft man die Lösung bis zum spezifischen Gewicht 1,38 ein und kühlt dann auf 0° ab, so erscheinen durchsichtige Krystalle von der Zusammensetzung $2NaHO7H^2O$; dieselben schmelzen bei + 6° [27]). Wenn das Eindampfen so lange fortgesetzt wird, als sich noch Wasser ausscheidet, wobei stark erhitzt werden muss, so erstarrt das Natronhydrat NaHO beim Abkühlen zu einer krystallinischen halbdurchsichtigen Masse [28]).

Das Aetznatron NaHO ist eine farblose, krystallinische, halbdurchsichtige Masse vom spezifischen Gewicht 2,13, die an der Luft Feuchtigkeit und Kohlensäure absorbirt [29]) und sich in Wasser [30]) unter bedeutender Wärmeentwickelung löst [31]). Die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung hat das spez. Gew. 1,5, enthält 45 pCt. NaHO und siedet bei 130°; bei 55° löst Wasser

---

eine Aenderung erleidet. Um sich hiervon eine deutliche Vorstellung zu bilden, genügt es z. B. die Annahme zu machen, dass in der Soda die Elemente CO^2 sich in einem Kreise um Na^2O bewegen und dass in den Berührungspunkten mit Fe^2O^3 diese Bewegung in eine elliptische mit längerer Axe übergehe, infolge dessen die Elemente CO^2, wenn sie sich weiter von Na^2O entfernen, abgerissen werden und von Fe^2O^3 nicht zurückgehalten werden können.

27) Durch Krystallisation von sehr starker Natronlauge lassen sich verschiedene Beimengungen des NaHO z. B. Na^2SO^4 entfernen. Das geschmolzene Krystallhydrat $2NaHO7H^2O$ bildet eine Lösung vom spezifischen Gewicht 1,405 (Hermes). Nach einigen anderen Bestimmungen enthält dieses Krystallhydrat weniger Wasser, nämlich nur $NaHO3H^2O$. Beim Lösen der Krystalle in Wasser findet Abkühlung statt.

28) Festes Aetznatron enthält gewöhnlich mehr Wasser als der Formel NaHO entspricht. In den Laboratorien benutzt man gewöhnlich geschmolzenes Aetznatron, das zum Gebrauche zerkleinert werden muss. Das Aetznatron muss in gut schliessenden Gefässen aufbewahrt werden, da es aus der Luft Feuchtigkeit und Kohlensäure anzieht.

29) Nach den Aenderungen, die das Aetznatron an der Luft erleidet, lässt es sich leicht von dem sehr ähnlich aussehenden Aetzkali unterscheiden. Beide Alkalien ziehen aus der Luft H^2O und CO^2 an, aber das Aetzkali geht hierbei in eine zerfliessbare Masse von Pottasche über, während das Aetznatron ein trocknes Pulver von verwitterter Soda bildet.

30) Da das Molekulargewicht von NaHO = 40 ist, so beträgt das Volum der Molekel $= \frac{40}{2,13} = 18,5$; es nähert sich sehr dem Volum der Wassermolekel H^2O. Dasselbe Verhältniss ergeben auch andere Natriumverbindungen; das Molekularvolum der Natriumsalze z. B. nähert sich dem der entsprechenden Säuren.

31) Die molekulare Menge von NaHO (40 Gr.) entwickelt beim Lösen in viel Wasser (in 200 Molekeln) nach Berthelot 9780 und nach Thomsen 9940 W. E.; bei 100° entwickeln sich gegen 13000 W. E. (Berthelot). Die Lösungen $NaHO + nH^2O$ entwickeln beim Vermischen mit Wasser Wärme, wenn der Wassergehalt weniger als $6H^2O$ beträgt, nehmen bei grösserem Gehalt an Wasser aber Wärme auf.

das gleiche Gewicht an NaHO [32]). Aetznatron löst sich nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol und sogar in Aether. Auf die Haut wirken schwache Lösungen wie Seife, denn in letzterer ist der wirkende Bestandttheil das Aetznatron [33]).

Die chemischen *Reaktionen des Aetznatrons* sind typisch für die ganze Klasse der ätzenden Alkalien, d. h. der löslichen basischen Hydroxyde, welche man aus Wasser und dem betreffenden Metalloxyd

---

32) Das spezifische Gewicht der NaHO-Lösungen beträgt bei 15°/4°:

bei:	5	10	15	20	30	40 pCt. NaHO
	1,057	1,113	1,169	1,224	1,331	1,436

1000 Gramm einer 5 procentigen Lösung nehmen ein Volum von 946 ein, also weniger als das Wasser, das zur Herstellung der Lösung dient (vergl. Anm. 18).

33) Das Aetznatron kann (wie auch andere ätzende Alkalien) die Verbindungen, welche Säuren mit Alkoholen bilden, verseifen. Bezeichnet man durch RHO [oder $R(HO)^n$] die Zusammensetzung des Alkohols, d. h. des Kohlenwasserstoffhydrats und durch QHO die der Säure, so ergibt sich für die Verbindung der Säure mit dem Alkohol oder den Ester die Zusammensetzung RQO. Die Ester sind folglich Analoga der Salze, wenn die Alkohole Analoga der Basen sind. Das Aetznatron wirkt auf die Ester ebenso wie auf die meisten Salze, d. h. es scheidet den Alkohol aus und bildet das Natriumsalz der Säure, die in dem Ester vorhanden war. Die Reaktion verläuft folgendermaassen:

$$\underset{\text{Ester}}{RQO} + \underset{\text{Aetznatron}}{NaHO} = \underset{\text{Natriumsalz}}{NaQO} + \underset{\text{Alkohol.}}{RHO}$$

Diese Zersetzung nennt man *Verseifung*, da es schon seit Langem bekannt ist, dass einer ähnlichen Zersetzung die dem Glycerin $C^3H^5(OH)^3$ entsprechenden Ester unterliegen, welche in den Thieren und Pflanzen in Form von Fetten und Oelen vorkommen. Beim Einwirken von Aetznatron auf Fette oder Oele entstehen Glycerin und Natriumsalze der Säuren, welche in dem Fette oder Oele in Verbindung mit dem Glycerin enthalten waren, wie dies Chevreul zu Anfang unseres Jahrhunderts zeigte. Die Natriumsalze der Fettsäuren werden in der Praxis *Seifen* genannt. Seife erhält man also aus Fetten durch Einwirken von Aetznatron, wobei Glycerin und Natriumsalze entstehen. Da in den Fetten das Glycerin sich gewöhnlich in Verbindung mit mehreren Säuren befindet, so besteht auch die Seife aus den Natriumsalzen mehrerer Säuren. Den grössten Theil der in den Fetten in Verbindung mit Glycerin befindlichen Säuren bilden die festen Palmitin- und Stearinsäure $C^{16}H^{32}O^2$ und $C^{18}H^{36}O^2$ und die flüssige Oleïnsäure $C^{18}H^{34}O^2$. Die Seife enthält daher hauptsächlich ein Gemisch der Natriumsalze dieser drei Säuren. Zur Gewinnung von Seife werden Fette so lange mit einer Lösung von Aetznatron behandelt, bis eine homogene Emulsion entsteht, worauf dann die erforderliche Menge Aetznatron zugesetzt wird, damit beim Erwärmen die Verseifung vor sich gehe. Aus der entstehenden Lösung wird die Seife entweder durch einen Ueberschuss an Aetznatron oder mittelst Kochsalz ausgeschieden, welches die Seife aus ihrer Lösung verdrängt (daher wird Seife durch salzhaltiges Wasser nicht gelöst; sie seift nicht). Durch Wasser erleidet Seife eine theilweise Zersetzung (da sie nur schwache Säuren enthält) wobei das frei werdende Alkali die Wirkung ausübt, die einer Seife eigen ist und auf welcher die gewöhnliche Anwendung der Seife beruht. Daher können anstatt Seife schwache Alkalien benutzt werden. Starke Lösungen ätzender Alkalien wirken auf Haut und Gewebe zerstörend ein; aus Seife bilden sich dieselben nicht, da die Reaktion umkehrbar ist und das Alkali nur durch überschüssiges Wasser frei gesetzt wird. Auch hier sehen wir wieder, wie durch die Lehre Berthollet's viele der täglich stattfindenden Erscheinungen erklärt werden können.

erhalten kann und deren Zusammensetzung durch den Gehalt an Metall M und Hydroxyl OH, d. h. durch die Formel MOH charakterisirt ist. Die Aetznatronlösung, die Natronlauge genannt wird, ist eine höchst ätzend wirkende Flüssigkeit, welche auf die meisten Substanzen zerstörend einwirkt, z. B. auf fast alle organischen Gewebe. Das Aetznatron ist daher, wie alle löslichen Basen, ein Gift, auf welches Säuren wie ein Gegengift wirken; Salzsäure z. B. bildet mit Aetznatron NaCl. Die Einwirkung des Aetznatrons auf Knochen, Fett, Stärke und ähnliche vegetabilische und animalische Stoffe erklärt uns seine Wirkung auf Organismen. Knochen z. B., die man in eine schwache Natronlauge taucht, zerfallen zu Pulver [34]), hierbei entwickelt sich ein Ammoniakgeruch, da das Aetznatron auf die (aus C, N, H, O und S zusammengesetzten, den Eiweissstoffen ähnliche) Leimsubstanz der Knochen einwirkt, indem es dieselbe theilweise löst und theilweise vollständig zerstört, wobei Ammoniak entsteht. Fette, Talg, Oele werden durch Natronlauge verseift, indem in Wasser lösliche *Seifen* oder Natriumsalze organischer Säuren entstehen, welche in den Fetten enthalten sind [35]). Die am meisten charakteristische Reaktion des Aetznatrons wird aber durch seine Fähigkeit bestimmt alle *Säuren* zu *sättigen* und *mit ihnen Salze zu bilden*, welche fast alle in Wasser löslich sind; in diesem Sinne ist das Aetznatron eine ebenso typische Base, wie die Salpetersäure eine typische Säure ist. Von anderen basischen Hydroxyden unterscheidet sich das Aetznatron dadurch, dass es sich nicht durch die Bildung von Niederschlägen unlöslicher Natriumsalze entdecken lässt. Die starken alkalischen Eigenschaften des Aetznatrons bestimmen: seine Fähigkeit sich mit allen, selbst den schwächsten Säuren zu verbinden, seine Eigenschaft aus Ammoniaksalzen NH^3 zu verdrängen, seine Einwirkung auf Salze, deren Basen in Wasser unlöslich sind u. s. w. Beim Vermischen der Lösungen der meisten Metallsalze mit Natronlauge bildet sich ein lösliches Natriumsalz, indem sich das unlösliche Hydroxyd des Metalls ausscheidet, das in dem Salze enthalten war; aus salpetersaurem Kupfer z. B. erhält man unlösliches Kupferhydroxyd: $Cu(NO^3)^2 + 2NaHO = Cu(HO)^2 + 2NaNO^3$. Selbst viele *basische Oxyde*, wie z. B. die des Zinks und Aluminiums, welche vom Aetznatron gefällt werden, besitzen die *Fähigkeit*, sich mit demselben auch *zu verbinden* und in lösliche Verbindungen überzugehen; in den Salzen solcher Metalle bildet daher das Aetznatron zuerst einen Hydroxyd-Niederschlag, der sich im überschüs-

34) Hierauf beruht das Verfahren von Iljenkow und Engelhardt nach welchem die Knochen mit Asche, Kalk und Wasser vermischt werden; hierbei erhält man übrigens mehr KHO als NaHO, aber die Wirkung dieser beiden Alkalien ist fast dieselbe.

35) Die Erklärung findet man in Anm. 33.



sigen Aetznatron löst. Dies tritt z. B. beim Zusetzen von Aetznatron zu den Salzen der Thonerde (d. h. des Aluminiumoxyds) ein. Hieraus ersieht man, dass solchen Alkalien, wie das Aetznatron, die Fähigkeit zukommt, sich nicht allein mit Säuren, sondern auch mit schwach basischen Oxyden zu verbinden. Das Aetznatron *wirkt* daher *auf die meisten einfachen Körper* ein, welche sich mit Säuren oder ähnlichen Oxyden verbinden können; mit metallischem Aluminium z. B. entwickelt das Aetznatron Wasserstoff, wirkt also auf das Metall ganz wie eine Säure. Wenn die Substanz, die mit Aetznatron zusammengebracht wird, mit dem sich entwickelnden Wasserstoff in Verbindung treten kann, so bildet sich eine Wasserstoffverbindung (Aluminium bildet keine solche Verbindung). So wirkt z. B. Phosphor auf Aetznatron ein und bildet Phosphorwasserstoff. Wenn die entstehende Wasserstoffverbindung sich mit dem Alkali verbinden kann, so entsteht natürlich das Salz der betreffenden Säure. In dieser Weise wirken z. B. Chlor und Schwefel auf Aetznatron ein. Das Chlor bildet mit dem Wasserstoff des Aetznatrons HCl, welcher sich mit NaHO sofort zu Chlornatrium verbindet, gleichzeitig aber tritt das andere Atom der Chlormolekel Cl^2 an die Stelle des Wasserstoffs und bildet NaClO. In derselben Weise erhält man beim Einwirken von Aetznatron auf Schwefel Schwefelwasserstoff, der sich mit dem Aetznatron zu Schwefelnatrium verbindet, ausserdem entsteht noch unterschwefligsaures Natrium (vrgl. Schwefel). Infolge der Möglichkeit solcher Reaktionen wirkt das Aetznatron auf viele Metalle und Metalloide ein. Die Einwirkung wird durch die Gegenwart des Sauerstoffs der Luft öfters verstärkt, so dass die Bildung von Säuren und an Sauerstoff reichen Oxyden noch leichter erfolgt. Viele Metalle und deren niedere Oxyde absorbiren z. B. in Gegenwart eines Alkalis Sauerstoff und bilden Säuren. Sogar Manganhyperoxyd absorbirt im Gemisch mit Aetznatron aus der Luft Sauerstoff und bildet mangansaures Natrium. Organischen Säuren entzieht das Aetznatron beim Glühen die Elemente der Kohlensäure, bildet Soda und verdrängt die Kohlenwasserstoffgruppe, die in der organischen Säure mit der Kohlensäure verbunden ist.

Das Aetznatron gehört daher, wie auch alle löslichen Alkalien, zu den in chemischer Beziehung am energischsten wirkenden Substanzen. Nur wenige Körper widerstehen seiner Einwirkung und selbst kieselerdehaltige Gesteine werden angegriffen, indem sie wenigstens beim Zusammenschmelzen mit Aetznatron glasartige Flüsse oder Schlacken bilden, wie später gezeigt werden wird. Als typisches Beispiel basischer Hydrate unterscheidet sich das Aetznatron, wie auch das Aetzammon, von vielen anderen basischen Oxyden dadurch, dass es mit Säuren leicht *saure Salze* (z. B. $NaHSO^4$, $NaHCO^3$), aber keine basischen Salze bildet, während we-

niger energische Basen, wie Kupferoxyd und Bleioxyd, umgekehrt leicht basische und schwierig saure Salze bilden. Diese Fähigkeit zur Bildung saurer Salze, namentlich mit mehrbasischen Säuren, findet ihre Erklärung in den stark basischen Eigenschaften des Aetznatrons und der geringen Entwickelung dieser Eigenschaften in den Oxyden, die leicht basische Salze bilden und sich sogar mit solchen Basen wie Aetznatron und Aetzammon verbinden. Eine energische Base kann eine bedeutende Säuremenge binden, während eine schwache Base dessen nicht fähig ist. Einigen schwachen Basen, namentlich den intermediären Oxyden (der Thonerde z. B.), geht überhaupt die Fähigkeit ab sich mit so schwachen Säuren, wie die Kohlensäure, zu verbinden; wenn trotzdem Verbindungen entstehen, so sind sie höchst unbeständig und basisch. Die Bildung von sauren Salzen durch solche Säuren, wie Kohlen-, Oxal-, Schwefel-, Phosphorsäure und ähnliche, welche zwei oder mehrere Wasserstoffatome enthalten, die durch Metalle ersetzt werden können, erklärt sich schon dadurch, dass in diesen Säuren entweder alle Wasserstoffatome, oder nur ein Theil derselben, sich durch Natrium ersetzen lassen. Einbasische Säuren, wie Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und ähnliche, bilden keine irgend beständige saure Salze (wol aber unbeständige Verbindungen des neutralen Salzes mit der Säure), weil sie nur ein einziges durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom enthalten. Da nun das Natrium, wie in den folgenden Kapiteln gezeigt werden wird, zu den einwerthigen Metallen gehört, welche den Wasserstoff Atom für Atom ersetzen, und da es, wie das Chlor unter den Metalloiden, unter den Metallen als typisches Beispiel eines Elementes von monovalenten oder einwerthigen Eigenschaften dienen kann, so erklärt sich hierdurch wenigstens theilweise, dass in einer zweibasischen Säure, z. B. in der Kohlensäure H^2CO^3 oder in H^2SO^4, der Wasserstoff Atom für Atom durch Natrium ersetzt und zuerst ein saures und dann ein neutrales Salz gebildet werden kann, z. B.: $NaHSO^4$ und Na^2SO^4, während zweiwerthige Metalle, wie Calcium oder Baryum, keine sauren Salze bilden, da ihre Atome beide Wasserstoffatome auf einmal ersetzen und z. B. sogleich $CaCO^3$ und $CaSO^4$ bilden.

Nach dem eben Auseinandergesetzten zu urtheilen, lässt sich erwarten, dass zweiwerthige Metalle mit Säuren, die mehr als zwei Wasserstoffatome enthalten, leicht saure Salze bilden werden, also z. B. mit der dreibasischen Phosphorsäure H^3PO^4; in der That existiren solche Salze, aber die Verhältnisse werden verwickelter, da mit der Zunahme der Werthigkeit und der Aenderung des Atomgewichts meist auch der basische Charakter schwächer wird oder sich ändert. Schwächere Basen (wie Silberoxyd), bilden aber, wenn sie auch einwerthigen Metallen entsprechen, keine sauren Salze, während noch schwächere Basen (wie CuO, PbO)



leicht basische Salze bilden. Basische und saure Salze müssen eigentlich als den Krystallhydraten analoge Verbindungen angesehen werden; denn solche Säuren, wie die Schwefelsäure, bilden nicht nur saure und neutrale Salze, wie nach der Einwerthigkeit des Natriums zu erwarten wäre, sondern auch noch Salze, die grössere Säuremengen enthalten. Ein Beispiel solcher Verbindungen sahen wir bereits im anderthalbfach kohlensauren Natrium. Wenn nun alles dies in Betracht gezogen wird, so muss man folgern, dass die Fähigkeit mehr oder weniger leicht saure Salze zu bilden eher mit der Energie der Basen, als mit der Werthigkeit in Einklang gebracht werden kann. Am richtigsten ist es aber anzunehmen, *dass die Fähigkeit der Basen, saure und basische Salze zu bilden, zu ihrer Charakteristik gehört*, wie auch die Fähigkeit, sich mit Wasserstoff zu verbinden, eine charakteristische Eigenschaft gewisser Elemente ist. In diesem Sinne zeichnet sich also das Aetznatron durch die Fähigkeit aus leicht saure Salze zu bilden, während es zur Bildung basischer Salze unfähig ist. Die Basen der Metalle K und Li theilen mit dem Natrium diese Eigenschaft, während die Metalle Cu und Pb keine sauren, leicht aber basische Salze bilden; Ba, Ca und Ag bilden sowol saure, als auch basische Salze nur schwierig, dagegen leicht neutrale Salze.

Wir sahen also, wie das Kochsalz in schwefelsaures Natrium, dieses in Soda und die Soda in Aetznatron übergeführt wird. Lavoisier hielt das Aetznatron noch für einen einfachen Körper, denn er kannte weder die unter Ausscheidung von Sauerstoff stattfindende Zersetzung des Aetznatrons, noch die Bildung desselben aus metallischem Natrium beim Einwirken von Wasser.

Die Darstellung des *metallischen Natriums* gehört zu den wichtigsten Entdeckungen der Chemie, denn sie führte nicht nur zu einer weiteren und richtigeren Auffassung des Begriffs der einfachen Körper, sondern bedingte es hauptsächlich, dass diejenigen chemischen Eigenschaften erkannt werden konnten, die im Natrium deutlich hervortreten, aber in den anderen, allgemein bekannten Metallen nur schwach ausgedrückt sind. Die Entdeckung, dass das Aetznatron zersetzbar ist, machte im Jahre 1807 der englische Chemiker *Davy*. Als er mit dem positiven Pole (Kupfer oder Kohle) einer starken Voltaschen Säule ein feuchtes (d. h. leitend gemachtes) Stück Aetznatron verband und den negativen Pol in Quecksilber tauchte, das er in eine Vertiefung des Aetznatronstückes gegossen hatte, so löste sich beim Durchleiten des galvanischen Stromes im Quecksilber ein besonderes Metall auf, das sich leichter als letzteres erwies und Wasser zersetzen konnte, wobei wieder Aetznatron entstand. Bei der Zersetzung des Aetznatrons durch den galvanischen Strom erhält man am negativen Pole Wasserstoff und Natrium und am positiven Pole Sauerstoff. Davy hatte

auf diese Weise (durch Analyse und Synthese) bewiesen, dass die Alkalien, die bis dahin für unzersetzbar gehalten wurden, zusammengesetzte Körper sind. Ferner zeigte er auch, dass das von ihm entdeckte Metall bei Rothgluth sich verflüchtigt, was die wichtigste physikalische Eigenschaft zur Isolirung des Natriums ist, da alle Methoden zur Gewinnung desselben hierauf beruhen. Ausserdem beobachtete Davy die leichte Oxydirbarkeit des Natriums und die Entzündbarkeit der Natriumdämpfe an der Luft; letztere Eigenschaft erschwerte längere Zeit hindurch die Gewinnung dieses Metalles. Einer genaueren Untersuchung wurde das Natrium sodann von Gay-Lussac und Thénard unterworfen, welche auch einfachere Methoden zu seiner Darstellung ausarbeiteten und die Beobachtung machten, dass metallisches Eisen bei hohen Temperaturen die Fähigkeit besitzt, das Natrium aus dem Aetznatron zu reduziren [36]). Später fand Brunner, dass dieselbe Reduktion nicht allein durch Eisen, sondern auch durch Kohle bewirkt werden kann, nicht aber durch Wasserstoff [37]). Trotzdem waren die Darstellungsmethoden sehr umständlich und das Natriummetall bildete daher eine grosse Seltenheit. Am störendsten war der Umstand, dass zur Verdichtung der sich leicht oxydirenden Natriumdämpfe komplizirte, den Zutritt von Luft beseitigende Apparate angewandt werden mussten. Diesem Uebelstande wurde zwar durch den von Donny und Mareska hergestellten einfachen Kühler abgeholfen, doch gelang es erst St. Claire Deville die früher gebräuchlichen verwickelten Manipulationen zu

---

36) Nach Deville wird diese Zersetzung des Aetznatrons durch metallisches Eisen nur durch die bei Weissgluth eintretende Dissoziation des Alkalis in Natrium, Wasserstoff und Sauerstoff bedingt. Das Eisen hält hierbei nur den entstehenden Sauerstoff zurück, denn sonst würden sich die bei der Zersetzung frei werdenden Elemente beim Abkühlen wieder verbinden, wie es in anderen bekannten Dissoziationsfällen geschieht. Nimmt man an, dass die Temperatur der beginnenden Zersetzung der Eisenoxyde höher ist, als die des Natriumoxyds, so erklärt sich die Zersetzung durch die Hypothese von Deville. Derselbe beweist seine Ansicht durch folgenden Versuch: bringt man eine mit eisernen Hobelspänen gefüllte eiserne Flasche in der Weise zum Glühen, dass der obere Theil derselben bis zu heller Weissgluth erhitzt wird, während der untere Theil eine etwas niedrigere Temperatur besitzt und führt dann in den oberen Theil Aetznatron ein, so zersetzt sich dieses und man erhält Natriumdämpfe (der Versuch war eigentlich mit Aetzkali angestellt worden). Beim Zerschlagen der Flasche überzeugt man sich dann, das die Oxydation des Eisens nicht im oberen Theil, sondern nur im unteren stattgefunden hat. Erklären lässt sich dies durch die Annahme, dass im oberen Theil der Flasche das Alkali sich in Na, H und O zersetzt, während im unteren Theile das Eisen aus diesem Gemisch den Sauerstoff absorbirt. Beim Erhitzen der ganzen Flasche auf nur die Temperatur, die beim ersten Versuche der untere Theil besass, erhielt Deville keine Natriumdämpfe. Nach der Hypothese war in diesem Falle die Temperatur nicht hoch genug, um die Dissoziation des NaHO hervorzurufen.

37) Wir erwähnten bereits (Kap. 2 Anm. 9), dass es Beketow war, der die Verdrängung des Natriums durch Wasserstoff zeigte, aber nicht aus NaHO, sondern aus Na^2O und auch nur zur Hälfte unter Bildung von NaHO.



umgehen und einfache Methoden auszuarbeiten, welche erst die fabrikmässige Gewinnung des Natriums ermöglichten.

Nach der Methode von Deville gewinnt man das Natrium durch Glühen eines Gemisches aus Soda (7 Th.), die kein Wasser enthalten darf, Kohle (2 Th.) und Kalkstein oder Kreide (7 Th.). Letztere wird nur zugesetzt, damit die schmelzenden Soda sich von der Kohle nicht trenne [38]). Beim Glühen verliert die Kreide ihre Kohlensäure und der zurückbleibende Kalk, der unschmelzbar ist, durchtränkt die schmelzende Soda, so dass in der entstehenden dick flüssigen Masse die Kohle in inniger Berührung mit der Soda bleibt und bei Weissgluth die Reduktion bewirkt. Hierbei entwickeln sich Natriumdämpfe und Kohlenoxyd entsprechend der Gleichung: $Na^2CO^3 + 2C = Na^2 + 3CO$. Der Kalk dient, wie erwähnt, nur als mechanische Beimengung. Beim Abkühlen verdichten sich die Natriumdämpfe zu geschmolzenem Metall (das sich viel schwieriger oxydirt, als die Natriumdämpfe, die sogar brennen), während das Kohlenoxydgas entweicht. Zum Erhitzen des Gemisches von Soda, Kohle und Kreide benutzt man schmiedeeiserne, etwa einen Meter lange und einen Decimeter weite Röhren, die in einem Flammenofen bis zu Weissgluth erhitzt werden. Das eine Ende eines solchen Retortenrohres verschliesst man mit der schmiedeeisernen Scheibe A (Fig. 115), die mit Chamottethon eingekittet wird, und das andere mit einer gleichen, aber durchbohrten Scheibe C. Beim Glühen der in das Retortenrohr gebrachten Mischung scheiden sich zuerst Wasserdämpfe aus (die in der Mischung als Feuchtigkeit enthalten sind), dann Kohlensäuregas und Produkte der trocknen Destillation der Kohle, bis die letztere auf die Soda einzuwirken beginnt. Das Eintreten dieser Reaktion macht sich sofort bemerkbar, da die entstehenden Natriumdämpfe und das Kohlenoxydgas sich von selbst entzünden, wenn sie aus der Mün-

---

38) In England, wo die Darstellung des Natriums jetzt schon im Grossem fabrikmässig betrieben wird (in den 60-er und 70-er Jahren wurde das Natrium nur in einigen Fabriken in Frankreich gewonnen), setzt man zum Deville'schen Gemisch, um die Zersetzung der Soda zu beschleunigen, noch Eisen und Eisenoxyde zu, welche mit der Kohle metallisches Eisen und Kohlenstoffeisen geben. Heute erhält man ein Kilogramm Natrium bereits für einen so geringen Preis (2½ Francs), für welchen man vor 30 Jahren nicht einmal ein Gramm dieses Metalls haben konnte. Die fabrikmässige Darstellung des Natriums wird nicht nur der Gewinnung solcher Metalle wie Aluminium (das Metall des Thons und Alauns), sondern auch anderen Industriezweigen förderlich sein. Die Gewinnung mit Hilfe des galvanischen Stroms, die schon so oft versucht und vorgeschlagen wurde, ist noch immer an der Unvollkommenheit verschiedener, einschlagender Manipulationen gescheitert. Deville war es der, nach Ueberwindung aller Hindernisse, die sich durch ihre Einfachheit und Billigkeit auszeichnende Methode ausgearbeitet hatte, welche gegenwärtig zur Darstellung des Natriums benutzt wird; aber die Industrie hat sich die Möglichkeit, billiges Natrium anwenden zu können, noch wenig zu Nutze gezogen.



dung des Retortenrohres an die Luft treten und dann mit leuchtender gelber Flamme zu brennen fortfahren. Dies ist der Moment zum Einstellen des Kühlers B, der aus zwei viereckigen dünnen mit ihren vorstehenden Rändern dicht auf einander passenden Platten aus Eisenblech besteht. In dem freien Raume zwischen den beiden durch Schrauben zusammengehaltenen Hälften des Kühlers

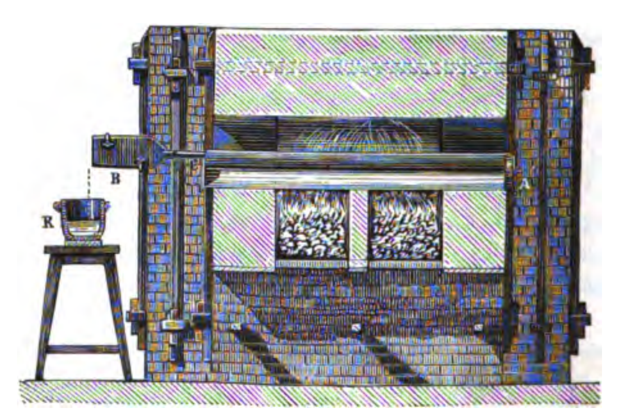


Fig. 115. Vorrichtung zur fabrikmässigen Darstellung von Natrium nach der Deville'schen Methode. Das zu erhitzende Gemisch von Soda, Kohle und Kreide befindet sich in dem eisernen Rohre *AC*, das mit dem Kühler *B* aus Eisenblech verbunden ist. *R* ist die Vorlage, die Naphta (Erdöl) enthält. $^1/_{25}$.

werden die Natriumdämpfe verflüssigt. Dank seinen dünnen metallenen Wandungen wird der Kühler selbst durch die umgebende Luft genügend abgekühlt, erwärmt sich aber so weit, dass das verflüssigte Natrium nicht erstarrt und daher den Apparat nicht verstopft, sondern fortwährend aus dem Kühler herausfliesst und in einem darunter gestellten Gefässe aufgefangen wird. In diesem letzteren befindet sich Naphta (schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe), unter welcher das flüssige Natrium sich ansammelt und auf diese Weise, während es allmählich erstarrt, vor der Oxydation geschützt bleibt. Das Verbindungsrohr zwischen dem Kühler und dem Retortenrohre im Flammenofen muss während des Prozesses öfters (mittelst eines Eisenstabes) gereinigt werden, da es durch feste Natriumverbindungen, die zugleich mit dem metallischen Natrium und Kohlenoxyd entstehen, leicht verstopft werden kann. In reinerem Zustande erhält man Natrium durch Wiederholen der Destillation, die sogar vermittelst Porzellanretorten, aber im Strome eines auf das Natrium nicht einwirkenden Gases, z. B. Stickstoff, ausgeführt werden kann.

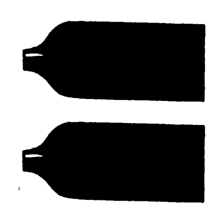


Fig. 116. Kühler von Donny und Mareska zur Verdichtung der Natriumdämpfe. Derselbe besteht aus zwei Theilen Eisenblech, welche mittelst Schrauben auf einander festgehalten werden $^1/_{14}$.

Kohlensäuregas darf nicht angewandt werden, da es vom Natrium, welchem es seinen Sauerstoff abgibt, theilweise zersetzt wird.

Das reine Natrium stellt ein glänzendes, silberweisses Metall dar, das bei Zimmertemperatur weich wie Wachs ist, aber in der Kälte spröde wird; in gewöhnlicher, feuchter Luft wird es sehr bald trübe und bedeckt sich mit einer Schicht von NaHO, das sich auf Kosten des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes bildet. In vollkommen trockner Luft behält das Natrium seinen Glanz unbegrenzte Zeit hindurch. Die Dichte des Natriums beträgt bei gewöhnlicher Temperatur 0,98; es ist also leichter als Wasser; bei 95° schmilzt es und destillirt bei heller Rothgluth (bei ungefähr 900°). Mit den meisten Metallen lässt sich das Natrium legiren, was zuweilen unter Entwickelung, zuweilen unter Aufnahme von Wärme stattfindet. Wirft man z. B. Natrium (dessen Oberfläche rein metallisch ist) auf Quecksilber, so erfolgt, besonders wenn dieses erwärmt ist, Explosion und eine so bedeutende Wärmeentwickelung, dass das Quecksilber theilweise verdampft [39]). Die entstehenden Verbindungen oder Lösungen des Natriums in Quecksilber oder die Natrium-*Amalgame* stellen schon bei einem Gehalt von 2 Th. Natrium auf 100 Th. Quecksilber feste Körper dar. Nur die sehr wenig Natrium enthaltenden Amalgame sind flüssig. Da das Natrium in den Amalgamen alle seine wichtigsten Eigenschaften beibehält, so werden dieselben, da sie an der Luft ziemlich beständig und auch bequemer zu handhaben sind, (denn sie sind schwerer als Wasser), öfters bei chemischen Untersuchungen an Stelle des Natriums benutzt [40]).

---

39) Berthelot fand, indem er Natriumamalgam in Wasser und Säuren löste und von der beobachteten Wärmemenge die Lösungswärme des Natriums abzog, dass *auf jedes Natriumatom* bei der Bildung von viel (über 90 pCt) Quecksilber enthaltenden Amalgamen desto mehr Wärme entwickelt wird, je grösser die Natriummenge ist, jedoch nur bis die sich der Formel $NaHg^5$ nähernde Zusammensetzung erreicht ist. Bei der Bildung dieses letzteren Amalgams werden 18500 Calorien entwickelt, bei $NaHg^3$ gegen 14 und bei NaHg gegen 10 Taus. Cal. Kraut und Popp schrieben dem bestimmten krystallinischen Natriumamalgam die Zusammensetzung $NaHg^6$ zu, nach Grimaldi dürfte aber jetzt angenommen werden, dass dieselbe $NaHg^5$ ist. Dieses Amalgam lässt sich leicht erhalten, wenn man das 3 procentige Amalgam mit Natronlauge übergiesst und einige Tage hindurch stehen lässt, bis sich eine krystallinische Masse ausscheidet aus der das Quecksilber durch Auspressen in Sämischleder entfernt werden kann. Dieses Amalgam gibt mit einer Lösung von KHO das Kaliumamalgam KHg^{10} (Crookewitt, Grimaldi). Wir bemerken hier, dass die latente Schmelzwärme (für Atomgewichtsmengen) von Hg = 360 (Personne), von Na = 730 (Joannis) und von K = 610 Calorien beträgt.

40) Die Legirungen sind den Lösungen vollständig analog und gehören zu ein und derselben Klasse der sogenannten unbestimmten chemischen Verbindungen (Kap. 1.) Bei den Legirungen, welche leicht aus dem flüssigen in den festen Zustand übergehen, war es daher leichter die Bildung bestimmter chemischer Verbindungen zu entdecken. Eine genauere Kenntniss der Legirungen ist schon desswegen von besonderer Wichtigkeit, weil sie zu einer richtigen Auffassung der Lösungen führen kann; ausserdem bietet sie aber auch ein selbständiges Interesse.

Aus Na und Hg bildet sich leicht eine Legirung von krystallinischem Gefüge und der bestimmten, atomistischen Zusammensetzung $NaHg^5$. Ein zur Charakteristik der Legirungen besonders wichtiges Beispiel ist die Legirung des Natriums mit Wasserstoff oder das *Wasserstoffnatrium* Na^2H, welches ein metallisches Aussehen besitzt [41]). Nach Troost und Hautefeuille absorbirt das Natrium bei gewöhnlicher Temperatur keinen Wasserstoff, aber von 300° an bis zu 421° erfolgt die Absorption schon unter gewöhnlichem Druck (unter erhöhtem sogar bei noch höherer Temperatur). Auf 1 Volum Na werden bis zu 238 Vol. Wasserstoff absorbirt. Das Metall nimmt hierbei an Volum zu und die einmal entstandene Legirung kann bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit aufbewahrt werden ohne sich zu verändern. Das Wasserstoffnatrium sieht wie das Natrium selbst aus, ist ebenso weich, wird beim Abkühlen spröde und zersetzt sich über 300° unter Entwickelung von Wasserstoff, wobei alle Dissoziations-Erscheinungen deutlich zum Vorschein kommen, d. h. einer bestimmten Temperatur entspricht eine bestimmte Tension des sich entwickelnden Wasserstoffs [42]). Dieses Verhalten bestätigt es, dass die Bildung von Substanzen, die dissoziiren können, von den Dissoziations-Bedingungen abhängig ist. Das Wasserstoffnatrium schmilzt leichter, als das Natrium selbst, und zwar ohne sich zu zersetzen, wenn es sich in einer Wasserstoff-Atmosphäre befindet. An der Luft oxydirt es sich leicht, aber schwerer als Wasserstoffkalium. Die chemischen Reaktionen des Natriums bleiben auch in seiner Wasserstoffverbindung erhalten, ja sie werden, wenn man sich so ausdrücken darf, durch den Gehalt an Wasserstoff sogar verstärkt. Jedenfalls besitzt das Wasserstoffnatrium [43]) ganz andere Eigenschaften, als solche Wasserstoffver-

---

Die Verbindung des Natriums mit Wasserstoff, in welcher die Veränderung der physikalischen Eigenschaften ebenso augenscheinlich ist, wie die Beibehaltung der chemischen Eigenschaften und die leichte Dissoziationsfähigkeit, muss in dieser Hinsicht viel zum Verständniss sowol der Legirungen, als auch der Lösungen beitragen. Legirungen und Lösungen bleiben homogen, wennauch die Zersetzung schon eingetreten oder weiter gegangen ist, daher können wir dieselbe direkt nicht bemerken, dagegen sind die Zersetzungsprodukte der Legirung Na^2H heterogen und folglich auch leicht zu unterscheiden.

41) Kalium bildet dieselbe Verbindung, nicht aber Lithium, wenigstens nicht unter denselben Bedingungen.

42) Die Dissoziationstension des Wasserstoffs beträgt in Millimetern bei:

330°	350°	380°	400°	420°	430°
28	57	150	447	752	910.

43) Bei der Bildung von Legirungen findet im Allgemeinen nur eine sehr unbedeutende Volumänderung statt, daher lässt sich nach dem Volum von Na^2H bis zu einem gewissen Grade auf das Volum des Wasserstoffs im festen oder flüssigen Zustande schliessen, wie schon Archimedes nach dem Volum und der Dichte einer Legirung von Gold und Kupfer den Goldgehalt bestimmt hatte. Aus der Dichte 0,959 von Na^2H ergibt sich, dass das Volum von 47 Grm. (einer Molekel) dieser

bindungen wie HCl, H^2O, H^3N, H^4C und selbst als gasförmige Wasserstoffverbindungen von Metallen, wie AsH^3, TeH^2. In einem ähnlichen Zustande befindet sich der Wasserstoff, wenn er von Platin, Palladium, Nickel und Eisen absorbirt ist. In den Verbindungen mit diesen Metallen, wie auch in dem Wasserstoffnatrium, ist der Wasserstoff komprimirt, absorbirt (okkludirt, vergl. pag. 161).

Die wichtigste Eigenschaft des Natriums ist natürlich seine Fähigkeit, leicht Wasser zu zersetzen und aus den meisten Wasserstoffverbindungen, namentlich aus allen Säure- und Hydratverbindungen, in denen das Vorhandensein von Hydroxyl angenommen wird, *Wasserstoff zu entwickeln*. Es hängt dies von der Fähigkeit des Natriums ab, mit solchen Elementen in Verbindung zu treten, die sich auch mit Wasserstoff verbinden. Wir sahen bereits, dass das Natrium nicht nur aus Wasser, Chlorwasserstoff [44]) und allen anderen Säuren, sondern auch aus Ammoniak, nicht aber aus Kohlenwasserstoffen den Wasserstoff ausscheidet [45]). Das Natrium brennt sowol in Chlor, als auch in Sauerstoff unter bedeutender Wärmeentwickelung. In engem Zusammenhange mit diesen Eigenschaften des Natriums steht seine Fähigkeit *Sauerstoff*, *Chlor* und ähnliche

Verbindung = 49,0 cc ist. Das Volum von 46 Grm. Natrium, die in derselben enthalten sind, beträgt 47,4 cc (die Dichte ist unter denselben Bedingungen 0,97). Hieraus berechnet sich das Volum eines Gramms Wasserstoff in Na^2H zu 1,6 cc., folglich ist die Dichte des metallischen Wasserstoffs oder das Gewicht eines Kubikcentimeters = 0,6 Gramm. Dieselbe Dichte besitzt der Wasserstoff in seinen Legirungen mit Kalium und Palladium. Verflüssigter Wasserstoff besitzt in der Nähe seiner absoluten Siedetemperatur eine viel geringere Dichte, wenigstens so weit sich dies nach den vorhandenen, unvollständigen Angaben beurtheilen lässt.

Es ist zu beachten, dass das Wasserstoffnatrium nach der gewöhnlichen Aequivalenz von H^2 mit O nicht dem Oxyde Na^2O, sondern dem Suboxyde entspricht; wenn man über die Werthigkeit nach den Wasserstoffverbindungen urtheilte, so müsste das Natrium hiernach ein halbwerthiges Element sein. Aber nach dem Substitutions-Gesetz ist das Natrium in allen seinen gewöhnlichen Verbindungen: Na^2O, NaCl, NaHO, $NaHSO^4$ u. s. w. als einwerthiges Element anzusehen. Das Wasserstoffnatrium gehört daher zu der Reihe Na^2X und nicht zu NaX.

44) Nach G. Schmidt wird *vollkommen* trockner HCl nur sehr schwierig durch Natrium zersetzt, obgleich die Zersetzung sehr leicht mit Kalium und feuchtem HCl verläuft. Nach Wanklyn brennt Natrium auch in trocknem Chlor sehr schwer. Dieses Verhalten findet sich wahrscheinlich in Uebereinstimmung mit der Beobachtung von Dixon, dass trocknes Kohlenoxyd mit Sauerstoff beim Durchschlagen elektrischer Funken nicht explodirt.

45) Da das Natrium keinen Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen ausscheidet, so kann es in flüssigen Kohlenwasserstoffen *aufbewahrt* werden. Man benutzt hierzu gewöhnlich Naphta (Erdöl), die aus einem Gemisch verschiedener flüssiger Kohlenwasserstoffe besteht. Uebrigens bedeckt sich in Naphta aufbewahrtes Natrium immer mit einer Art Kruste, welche sich infolge der Einwirkung des Natriums auf einige Beimengungen der Naphta bildet. Damit Natrium in Naphta seinen Glanz behalte, setzt man Oenanthalkohol, der bei der Destillation von Ricinusöl mit Aetzkali entsteht, oder Naphtalin zu. Natrium und auch Kalium lassen sich in einem Gemisch von reinem Benzin mit Paraffin gut aufbewahren.

Elemente den meisten Verbindungen derselben zu *entziehen*. Wie es den Stickstoffoxyden und der Kohlensäure Sauerstoff entzieht, so zersetzt das Natrium auch die meisten anderen Oxyde bei bestimmten Temperaturen. Das Wesen der Sache ist hier dasselbe wie bei der Zersetzung des Wassers. Beim Einwirken auf Chlormagnesium z. B. verdrängt das Natrium das Magnesium und beim Einwirken auf Chloraluminium das metallische Aluminium. Schwefel, Phosphor, Arsen und eine ganze Reihe anderer Elemente verbinden sich gleichfalls mit dem Natrium [46]).

Mit *Sauerstoff* bildet das Natrium drei Verbindungen: das Suboxyd Na^4O, das Oxyd Na^2O und das Hyperoxyd NaO. Die Benennung derselben ergibt sich aus ihrem Verhalten: Na^2O ist ein basisches Oxyd (mit Wasser bildet es Aetznatron), während Na^4O und NaO keine salzartigen Verbindungen geben. Das Suboxyd [47]) ist eine graue, entzündliche Substanz, die leicht Wasser unter Ausscheidung von Wasserstoff zersetzt; es bildet sich bei langsamer Oxydation von Natrium an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur [48]). Das Na-

---

46) Wenn das Natrium auch nicht direkt Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen verdrängt, so lassen sich doch Verbindungen darstellen, die Natrium und Kohlenwasserstoffgruppen enthalten. Einige derselben sind bereits dargestellt worden, aber nicht in reinem Zustande. Zinkäthyl $Zn(C^2H^5)^2$ z. B. scheidet beim Einwirken von Na Zink aus und bildet Natriumäthyl C^2H^5Na; die Zersetzung bleibt aber unvollständig und die erhaltene Verbindung lässt sich nicht vom Zinkäthyl trennen. Im Natriumäthyl kommt die Energie des Natriums deutlich zum Vorschein, denn dasselbe reagirt mit Substanzen, die Halogene, Sauerstoff u. s. w. enthalten, und absorbirt direkt Kohlensäureanhydrid, wobei das Salz einer Carboxylsäure (Propionsäure) entsteht.

47) Die dem Suboxyde entsprechende Verbindung Na^2Cl bildet sich, wie es scheint, beim Durchleiten des galvanischen Stromes durch geschmolzenes Kochsalz, denn das sich hierbei ausscheidende Natrium löst sich im Kochsalze und scheidet sich weder beim Abkühlen aus, noch lässt es sich durch Quecksilber entziehen, so dass man annehmen muss, dass die Verbindung Na^2Cl vorliegt; dies wird auch durch das Verhalten der erhaltenen Masse zu Wasser bestätigt, denn man erhält hierbei Wasserstoff, Aetznatron und Kochsalz: $Na^2Cl + H^2O = H + NaHO + NaCl$; die Reaktion ist also analog der Einwirkung des Natriumsuboxyds auf Wasser. Wenn Na^2Cl wirklich als Salz existirt, so muss das entsprechende Oxyd Na^4O, analog den anderen Basen von der Zusammensetzung M^4O, als Quadrantoxyd bezeichnet werden. Nach anderen Angaben bildet sich das Suboxyd, wenn Natrium in dünnen Blättchen oder erstarrten feinen Tropfen allmählich in feuchter Luft sich oxydirt.

48) Nach einer leicht anzustellenden Beobachtung oxydirt sich geschmolzenes Natrium an der Luft, aber es entzündet sich nicht; das Brennen beginnt erst, wenn sich Dämpfe zu bilden anfangen, d. h. bei starker Glühhitze. Davy und Karsten erhielten die Oxyde Na^2O und K^2O indem sie die Metalle mit den Aetzalkalien erwärmten: $NaHO + Na = Na^2O + H$; Beketow gelang es aber nicht, die Oxyde nach dieser Methode darzustellen. Er erhielt die Oxyde durch direktes Verbrennen der Metalle in trockner Luft und darauf folgendes Glühen mit dem Metalle zur Zerstörung des entstandenen Hyperoxydes. Das auf diese Weise erhaltene Oxyd Na^2O gab beim Glühen in einer Wasserstoffatmosphäre ein Gemisch von Na-

triumhyperoxyd [49]) ist ein bei heller Rothgluth schmelzender Körper von gelblich grüner Farbe, der beim Verbrennen von Natrium in überschüssigem Sauerstoff entsteht; beim Einwirken von Wasser scheidet er Sauerstoff aus:

Suboxyd: $Na^4O^2 + 3H^2O = 4NaHO + H^2$.
Oxyd: $Na^2O + H^2O = 2NaHO$.
Hyperoxyd: $Na^2O^2 + H^2O = 2NaHO + O$.

Alle drei Oxyde bilden mit Wasser Aetznatron, aber nur das Oxyd Na^2O geht hierbei direkt in das Hydrat über; die beiden anderen scheiden entweder H oder O aus. Diesen Unterschied zeigen die Oxyde auch in ihrem Verhalten zu vielen anderen Körpern. CO^2 z. B. verbindet sich direkt mit Na^2O, welches (beim Erhitzen) im Kohlensäuregase zu Soda verbrennt; das Hyperoxyd scheidet mit CO^2 Sauerstoff aus. Beim Einwirken von Säuren bilden sowol das Natrium, als auch alle seine Oxyde nur Salze, die dem Natriumoxyd, d. h. der Form oder dem Typus NaX entsprechen. Das Natriumoxyd Na^2O ist folglich das *einzige salzbildende Oxyd* dieses Metalls, wie es beim Wasserstoff das Wasser ist. Obgleich Wasserstoff das Hyperoxyd H^2O^2 bildet, so entstehen dennoch keine entsprechenden Salze; sollten sich dieselben bilden können, so werden sie wahrscheinlich ebenso unbeständig sein wie das Wasserstoffhyperoxyd selbst. Obgleich der Kohlenstoff auch das Kohlenoxyd CO bildet, so ist sein einziges salzbildendes Oxyd das Kohlensäuregas CO^2. Dem Stickstoff und Chlor entsprechen mehrere salzbildende Oxyde und Salztypen, aber von den Stickstoffoxyden sind NO und NO^2 keine

trium mit Aetznatron: $Na^2O + H = NaHO + H$ (vrgl. Kap. 2 Anm. 9). Wenn beide Beobachtungen richtig sind, so ist diese Reaktion umkehrbar. Natriumoxyd muss bei der Zersetzung von Na^2CO^3 durch Eisenoxyd (Anm. 26) und bei der Zersetzung von $NaNO^3$ entstehen. Nach Karsten ist das spezifische Gewicht des Natriumoxyds 2,8, nach Beketow 2,3. Die Schwierigkeit der Darstellung des Oxydes wird dadurch bedingt, dass bei einem Ueberschuss von Na Suboxyd und von O Hyperoxyd entsteht. Die graue Färbung des Suboxyds und auch des Oxyds weist möglicher Weise auf einen Gehalt an metallischem Natrium hin. In Gegenwart von Wasser kann ausserdem auch Wasserstoffnatrium im Oxyde enthalten sein.

49) Von allen Natriumoxyden lässt sich am leichtesten das Hyperoxyd NaO oder Na^2O^2 durch Verbrennen von Natrium in überschüssigem Sauerstoff darstellen. Beim Glühen absorbirt das Hyperoxyd Joddämpfe und scheidet Sauerstoff aus: $Na^2O^2 + J^2 = Na^2OJ^2 + O$. Die Verbindung Na^2OJ^2 ist analog der Verbindung Cu^2OCl^2, die bei der Oxydation von CuCl entsteht. Die angegebene Erscheinung gehört zu den wenigen Reaktionen, bei welchen J direkt O verdrängt. Beim Lösen in angesäuertem Wasser gibt die Verbindung freies Jod und ein Natriumoxydsalz. Kohlenoxyd wird durch glühendes Natriumhyperoxyd absorbirt und bildet $Na^2CO^3 = Na^2O^2 + CO$, während Kohlensäuregas aus dem Hyperoxyd Sauerstoff ausscheidet. Mit Stickstoffoxydul reagirt es nach der Gleichung: $Na^2O^2 + 2N^2O = 2NaNO^2 + N^2$, mit Stickoxyd verbindet es sich direkt zu salpetrigsaurem Natrium: $NaO^2 + NO = NaNO^2$. Beim Einwirken auf Wasser bildet das Natriumhyperoxyd kein Wasserstoffhyperoxyd ($Na^2O^2 + 2H^2O = 2NaHO + H^2O^2$), weil letzteres sich in Gegenwart des entstehenden Aetznatrons in Wasser und Sauerstoff zersetzt.

salzbildenden Oxyde wie N^2O^3, N^2O^4 und N^2O^5, (übrigens entstehen auch aus N^2O^4 keine diesem Oxyde entsprechende, besondere Salze); N^2O^5 ist die höchste Form der salzbildenden Oxyde des Stickstoffs. Die Fähigkeit der Elemente eine oder mehrere salzbildende Formen zu geben, gehört zu ihren Grundeigenschaften, die von nicht geringerer Bedeutung sind, als die basischen oder sauren Eigenschaften der entstehenden Oxyde. Das Natrium, als typisches Metall, bildet keine sauren Oxyde, während das Chlor, als typisches Metalloid, mit Sauerstoff keine Basen bildet. Das Natrium kann folglich *als Element* folgendermaassen charakterisirt werden: es gibt ein sehr beständiges salzbildendes Oxyd Na^2O, das die Eigenschaften starker Basen besitzt, und Salze, die nach dem Typus NaX zusammengesetzt sind, in denen daher das Natrium als ein monovalentes oder einwerthiges Element wie der Wasserstoff erscheint [50]).

Vergleicht man das Natrium und dessen Analoga, zu deren Beschreibung wir jetzt übergehen, mit anderen metallischen Elementen, so lässt sich ersehen, dass die eben angeführten Merkmale, zusammen mit der relativen Leichtigkeit des Metalls und seiner Verbindungen, sodann sein Atomgewicht die wesentlichsten Eigenschaften dieses Elementes sind, welche es von den übrigen deutlich unterscheiden und welche seine Analoga leicht erkennen lassen.

Dreizehntes Kapitel.

Kalium, Rubidium, Cäsium und Lithium. Spektraluntersuchungen.

Ebenso wie dem im Kochsalz enthaltenen Chlor die Halogene: Fluor, Brom und Jod entsprechen, so entspricht auch dem Natrium des Kochsalzes eine Reihe analoger Elemente: Lithium Li = 7, Kalium K = 39, Rubidium Rb = 85 und Cäsium Cs = 133. Diese

50) Beim Erhitzen von Natrium in trocknem Ammoniak erhielten Gay-Lussac und Thenard eine olivenfarbige, leicht schmelzbare Masse: *Natriumamid* NH^2Na, gleichzeitig entwickelte sich Wasserstoff. Dieses Amid gibt mit Wasser NaHO und NH^3, mit Kohlenoxyd Cyannatrium NaCN und Wasser und mit trocknem HCl — NaCl und NH^3, das in Salmiak übergeht. Diese und andere Reaktionen des Natriumamids zeigen, dass das Natrium in demselben seine energische Reaktionsfähigkeit beibehalten hat und dass das Natriumamid nur wenig beständiger als das entsprechende Amid des Chlors ist, obgleich es nicht die Fähigkeit zur spontanen Zersetzung besitzt; letzteres erklärt sich schon durch den Unterschied in den Eigenschaften des metallischen Natriums und des gasförmigen Chlors. Beim Glühen zersetzt sich das NH^2Na nur theilweise unter Entwickelung von freiem Sauerstoff, während die Hauptmasse in Ammoniak und Stickstoffnatrium Na^3N zerfällt: $3NH^2Na = 2NH^3 + Na^3N$. Die letztere Verbindung ist eine fast schwarze, pulverförmige Masse, die durch Wasser in NH^3 und NaHO zersetzt wird.



Elemente sind dem Natrium Na = 23 ebenso ähnlich, wie F=19, Br = 80 und J = 127 dem Chlore Cl = 35,5. Im freien Zustande sind diese Elemente ebenso wie das Natrium weiche Metalle, die sich in feuchter Luft schnell oxydiren, bei gewöhnlicher Temperatur Wasser zersetzen und lösliche Hydrate (Hydroxyde) bilden, stark basische Eigenschaften und, wie das Aetznatron, die Zusammensetzung RHO besitzen. Die Aehnlichkeit dieser Metalle mit dem Natrium tritt namentlich in solchen Verbindungen, wie die Salze, zuweilen mit überraschender Deutlichkeit hervor. Die entsprechenden Salze der Salpeter-, Schwefel-, Kohlensäure und fast aller anderen Säuren dieser Metalle besitzen viele gemeinschaftliche Merkmale. Man fasst die dem Natrium so ähnlichen Metalle unter der Bezeichnung der *Alkalimetalle* zusammen.

Von den Alkalimetallen ist nach dem Natrium in der Natur am verbreitetsten das *Kalium*. Dasselbe erscheint, wie das Natrium, weder im freien Zustande, noch auch als Oxyd oder Alkali, sondern in Form von Salzen, welche, was ihre Verbreitung anbetrifft, sehr viel Gemeinschaftliches mit den Natriumsalzen zeigen. In der Erdrinde findet man die Verbindungen des K und Na in den Gesteinen als *Kieselerdeverbindungen* vor. Das Kaliumoxyd bildet, wie das Natriumoxyd, mit der Kieselerde salzartige Verbindungen, welche, wenn noch verschiedene andere Oxyde wie z. B. Kalk CaO oder Thonerde Al^2O^3 hinzutreten, glasartige höchst beständige Gesteinsmassen geben. Solche zusammengesetzte Kieselerdeverbindungen, die Kali K^2O (Kaliumoxyd) oder Natron Na^2O (Natriumoxyd), zuweilen auch beide Oxyde zusammen, sodann Kieselerde SiO^2, Kalk CaO, Thonerde Al^2O^3 und andere Oxyde enthalten, bilden die Hauptmasse der Gesteine, aus denen, nach der Lage der Erdschichten zu urtheilen, das uns zugängliche Innere der Erde hauptsächlich besteht. Hierher gehören die das Urgestein bildenden Granite, Porphyre u. s. w. [1]). Die Oxyde, welche in diese Gesteine eingehen, bilden nicht, wie im Glase, eine homogene, amorphe Legirung, sondern vertheilen sich in besondere, meistens krystallinische Verbindungen, in welche die Urgesteine zerlegt werden können. Der Granit z. B. besteht, wie schon erwähnt, aus Feldspath, Quarz und Glimmer. Diese Bestandtheile der Gesteine enthalten nun Kali, Natron und andere Oxyde. Der Orthoklas genannte Feldspath aus Graniten enthält 8 bis 15 Procente Kali, eine andere Modifikation des Feldspaths (der Oligoklas), gleichfalls aus Graniten, enthält nur 1 oder 2, höchstens 6 pCt. Kali, dagegen 6—12 pCt. Natron. Der Glimmer des Granits enthält 3—10 Procente Kali. Aus den Urgesteinen entstehen unter dem Einflusse von Luft und CO^2-haltigem Wasser, wie bereits erwähnt wurde und noch genauer erklärt werden soll, die locke-

1) Ueber Urgesteine (primäre Gebirgsarten) vergl. Kap. 10, Anm. 2.



ren und geschichteten Gebirgsarten, die jetzt die Hauptmasse der Erdoberfläche ausmachen. Bei der Bildung dieser Gesteinsarten aus den Urgesteinen durch Einwirken von Wasser mussten augenscheinlich die Verbindungen des Kalis, wie auch die des Natrons (da sie alle in Wasser löslich sind) in Lösung gehen und sich dann weiter im Meerwasser ansammeln. Im *Meerwasser* sind in der That, wie bereits erwähnt (Kap. 1 und 10), immer Kaliumverbindungen enthalten, welche daraus auch gewonnen werden können. Beim Eindampfen des Meerwassers bleibt eine Mutterlauge zurück, die Chlorkalium und viel Chlormagnesium enthält und beim Abkühlen Krystalle eines Doppelsalzes ausscheidet, welches aus diesen beiden Salzen zusammengesetzt ist. Dieses Doppelsalz findet sich in Stassfurt und wird *Karnallit* $KMgCl^3 6H^2O$ genannt. Der Stassfurter Karnallit [2]) dient jetzt zur Gewinnung des Chlorkaliums und überhaupt aller Verbindungen dieses Elementes [3]). In Stassfurt findet sich

2) Der Karnallit gehört zu den Doppelsalzen, die durch Wasser direkt zersetzt werden; aus seinen Lösungen krystallisirt er nur bei einem Ueberschuss von $MgCl^2$. Beim Vermischen starker Lösungen von KCl und $MgCl^2$ scheiden sich farblose Krystalle vom spez. Gew. 1,60 aus, während die Stassfurter Krystalle gewöhnlich eine rosa Färbung besitzen, die durch eine Beimengung von Eisenglimmer bedingt ist. In 100 Th. Wasser lösen sich in Gegenwart überschüssigen Salzes 65 Th. Karnallit. An der Luft zerfliesst es und man erhält KCl und eine $MgCl^2$-Lösung.

3) Eine Trennungsmethode von NaCl und KCl ist bereits beschrieben worden (Seite 83). Beim Eindampfen eines Gemisches der Lösungen dieser beiden Salze scheidet sich NaCl aus und beim Abkühlen KCl, was durch die sich mit der Temperatur verschieden ändernde Löslichkeit der Salze bedingt ist. Nach den zuverlässigsten Daten beträgt die Löslichkeit des Chlorkaliums in 100 Th. Wasser (über NaCl vergl. Kap. 10, Anm. 13) bei:

10°	20°	40°	60°	100°
32	35	40	46	57.

Beim Vermischen mit den Lösungen anderer Salze ändert sich natürlich die Löslichkeit des KCl, aber die Aenderungen sind nicht gross. Das spezifische Gewicht des festen Salzes ist 1,99, also geringer als das des NaCl. Alle Natriumsalze sind bei demselben Procentgehalt spezifisch schwerer, als die entsprechenden Kaliumsalze. Ist das spez. Gewicht des Wassers bei $4° = 1000$, so beträgt das spez. Gewicht bei einem Gehalt von p Procenten KCl bei $15° = 9992 + 63{,}29\ p + 0{,}226\ p^2$; folglich bei 10 pCt 1,0647 und bei 20 pCt 1,1348.

Das Kaliumchlorid (Chlorkalium) verbindet sich mit Jodtrichlorid ($KCl + JCl^3 = KJCl^4$) zu einer schmelzbaren Verbindung von gelber Farbe, die beim Glühen wieder JCl^3 ausscheidet und mit Wasser KJO^3 und HCl bildet. Diese Verbindung lässt sich nicht allein direkt, sondern auch nach vielen anderen Methoden darstellen, z. B. durch so lange fortgesetztes Einleiten von Chlor in eine KJ-Lösung als noch Absorption stattfindet: $KJ + 2Cl^2 = KClJCl^3$. Dieselbe Verbindung entsteht aus Jodkalium mit Berthollet'schem Salz und starker Salzsäure, wie auch aus: $KClO^3 + J + 6HCl = KClJCl^3 + 3Cl + 3H^2O$. Man hat es hier mit einem besonderen Salze zu thun, das dem (unbekannten) KJO^2 entspricht, in welchem der Sauerstoff durch Chlor ersetzt ist. Geht man bei Beurtheilung chemischer Verbindungen von der Werthigkeit aus und nimmt die konstante Werthigkeit an, hält also K, Cl und J für einwerthige Elemente, so lässt sich die Bildung einer solchen Verbindung nicht erklären, da nach dieser Annahme einwerthige Elemente nur zu

zuweilen auch reines Chlorkalium KCl (Kaliumchlorid), das Sylvin genannt wird. Durch doppelte Umsetzungen führt man das Chlorkalium in alle anderen Kaliumsalze über [4]), von denen einige direkt in der Praxis verwandt werden. Die wichtigste Bedeutung haben jedoch die Kaliumsalze für die Pflanzen, zu deren Ernährung sie unentbehrlich sind [5]).

In den Urgesteinen finden sich fast gleiche Mengen von Kali und Natron. Im Meerwasser dagegen walten Natriumverbindungen vor. Es findet dies darin seine Erklärung, dass die bei der Zersetzung der Urgesteine entstehenden Kaliumverbindungen bei den anderen Zersetzungsprodukten dieser Gesteine zurückbleiben. Bei der Zersetzung des Granits und ähnlicher Gebirgsarten, entstehen, ausser den in Wasser löslichen Verbindungen, auch unlösliche: Sand und aus Wasser, Thonerde und Kieselerde bestehender Thon, der zunächst vom Wasser fortgetragen und dann schichtenweise abgesetzt wird. Dieser Thon nun, namentlich wenn er sich mit Pflanzenresten vermischt, hält mehr Kalium, als Natriumverbindungen zurück. Diese

---

paarigen Verbindungen zusammentreten können, z. B. zu KCl, ClJ, KJ u. s. w.; im vorliegenden Falle hat man die Anhäufung zu $KJCl^4$.

4) Selbstverständlich ist auch eine direkte Darstellung von Kaliumverbindungen aus den namentlichen in manchen Gegenden so verbreiteten kaliumhaltigen Urgesteinen möglich. In chemischer Beziehung bietet eine solche Darstellung keine Schwierigkeiten. Es lässt sich z. B. gepulverter Feldspath mit Kalk und Flussspath zusammenschmelzen (Methode von Warda) und das Alkali dann mit Wasser auslaugen (beim Schmelzen bildet die Kieselerde eine unlösliche Kalkverbindung) oder man bringt durch Behandeln von Feldspath mit Flusssäure (wobei Fluorsilicium als Gas entweichen wird) das Alkali des Feldspaths in Lösung, um es dann von den anderen unlöslichen Oxyden trennen zu können. In der auf diese Weise entstandenen wässrigen Lösung erhält man neben verschiedenen Fluormetallen hauptsächlich Fluoraluminium und Fluorkalium. Dampft man die Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure ein, so entweicht HF und die Metalle bleiben als schwefelsaure Salze zurück. Aus der Lösung dieser Salze kann man durch Ammoniak das unlösliche Aluminiumhydroxyd ausfällen; in Lösung bleiben dann nur Ammonium- und Kaliumsalze. Beim Glühen zersetzen sich die ersteren und entweichen, so dass man im Rückstand nur schwefelsaures Kalium erhält. Bis jetzt ist es jedoch unvortheilhaft und auch nicht nothwendig diese Methoden zu benutzen, da noch reichliche Quellen zur Darstellung von Kaliumverbindungen auf billigere Weise vorhanden sind. Ausserdem sind jetzt in den meisten chemischen Reaktionen die Kaliumsalze durch Natriumsalze ersetzt, namentlich seit die Soda nach dem Leblanc'schen Verfahren so leicht dargestellt werden kann. Das Ersetzen der Verbindungen des Kaliums durch die des Natriums bietet nicht nur den Vortheil der grösseren Billigkeit der Natriumsalze vor denen des Kaliums, sondern auch noch den, dass zu einer bestimmten Reaktion vom Natriumsalze weniger, als vom entsprechenden Kaliumsalz erforderlich ist, denn das Atomgewicht des Natriums (23) ist kleiner, als das des Kaliums (39).

5) Direkte Versuche, bei denen Pflanzen auf künstlichem Boden oder in Lösungen aufgezogen wurden, ergaben, dass bei sonst gleich bleibenden (physikalischen, chemischen und physiologischen) Bedingungen unter Ausschluss von Natriumsalzen Pflanzen wachsen und sich vollkommen entwickeln können, während dies unmöglich wird, sobald Kaliumsalze ausgeschlossen werden.

Erscheinung, die *Absorptionsfähigkeit des Bodens*, lässt sich direkt beweisen. Wenn man durch gewöhnliche Ackerkrume, die Thon und Humus enthält, eine schwache Lösung von Kaliumsalzen durchfliessen lässt, so wird eine ziemlich bedeutende Menge dieser letzteren zurückgehalten. Die Kaliumsalze verdrängen hierbei eine äquivalente Menge von Kalksalzen, die gewöhnlich ebenfalls in der Ackerkrume enthalten sind. Dieser Prozess des Durchfiltrirens durch pulverförmige, erdige Substanzen geht in der Natur fortwährend vor sich und überall werden im lockeren Boden bedeutende Mengen von Kaliumsalzen zurückgehalten. Hierdurch erklärt sich die Gegenwart geringer Mengen Kaliumsalze im Wasser der Flüsse, Seen, Bäche und Ozeane. Aus der Ackerkrume gelangen die Kaliumsalze in wässriger Lösung mittelst der Wurzeln in die *Pflanzen*. Beim Verbrennen von Pflanzen bleibt bekanntlich Asche zurück, welche, ausser verschiedenen anderen Substanzen, immer Kaliumverbindungen enthält. Viele Landpflanzen enthalten sehr wenig Natriumverbindungen [6]), dagegen trifft man das Kalium und seine Verbindungen in der Asche aller Pflanzen an; unter den Kulturpflanzen enthalten namentlich Gräser, Kartoffel, Rübe und Buchweizen grössere Kaliummengen. Zur Gewinnung von Kaliumverbindungen lässt sich hauptsächlich die Asche von Grasgewächsen benutzen; in der Technik verwendet man dazu meist Buchweizenstroh, Sonnenblumen und Kartoffelkraut. In den Pflanzen selbst ist das Kalium zweifellos in Form von komplizirten Verbindungen und Salzen organischer Säuren enthalten; zuweilen lassen sich solche Kaliumsalze direkt aus Pflanzensäften gewinnen. So z. B. enthalten Sauerklee und Sauerampfer in ihrem Safte saures oxalsaures Kalium CH^2KO^4, welches unter dem Namen Kleesalz bekannt ist und zum Entfernen von Tintenflecken benutzt wird. Traubensaft enthält den aus Traubenweinen sich ausscheidenden sogen. Cremor tartari oder Weinstein, der nichts anderes als saures weinsaures Kalium $C^4H^5KO^6$ ist [7]). Beim Verbrennen der die genannten oder andere

---

6) Der grosse Gehalt an Natriumsalzen in den pflanzenfressenden Thieren stammt augenscheinlich zum grössten Theil aus den Natriumverbindungen des Wassers, das die Thiere geniessen.

7) Da die Pflanzen immer Aschen- (Mineral-) Bestandtheile enthalten und sich in einem Mittel, dem diese Bestandtheile, namentlich die Salze der 4 basischen Oxyde: K^2O, CaO, MgO und Fe^2O^3 und der 4 Säureoxyde: CO^2, N^2O^5, P^2O^5 und SO^3 fehlen, nicht entwickeln können, so wirft sich unwillkührlich die Frage auf: welche Rolle diese Salze bei der Entwickelung der Pflanzen spielen? Bei dem heutigen Zustande unseres chemischen Wissens ist nur eine Antwort möglich, obgleich auch diese eine Hypothese in sich schliesst. Diese Antwort ist mit besonderer Deutlichkeit von Gustavson, formulirt worden. Davon ausgehend (vergl. Kap. 11 Anmk. 55), dass eine geringe Menge von Aluminium ein Einwirken von Brom auf Kohlenwasserstoffe schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht ermöglicht, macht er die Schlussfolgerung,— die viel Wahrscheinlichkeit für sich hat und mit vielen sich auf die



Kaliumsalze enthaltenden Pflanzen verbrennt die Kohlenstoffsubstanz und in der Asche erhält man das Kalium als kohlensaures Kalium K^2CO^3 (Kaliumcarbonat), das in der Praxis *Pottasche* genannt wird. Die Asche der Landpflanzen enthält also Pottasche, die durch einfaches Auslaugen gewonnen werden kann [8]). Die

---

Reaktionen der Kohlenstoffverbindungen beziehenden Daten übereinstimmt, — dass die den Kohlenstoffverbindungen zugesetzten Mineralsubstanzen die Reaktionstemperatur erniedrigen und überhaupt die chemischen Reaktionen in den Pflanzen erleichtern und auf diese Weise die Umwandlung der einfachsten Nährstoffe in die komplizirten Bestandtheile des Pflanzenorganismus befördern. Das Gebiet der chemischen Reaktionen, die in organischen Stoffen durch die Gegenwart geringer Mengen mineralischer Beimengungen bedingt werden, ist bis jetzt noch wenig berührt worden, obgleich einzelne hierauf bezügliche Thatsachen schon aufgefunden und viele solche Reaktionen mit unorganischer Verbindung bekannt sind. Das Wesen der Sache lässt sich folgendermaassen ausdrücken: die Körper A und B wirken an und für sich nicht auf einander ein, wird aber ein dritter, besonders energisch wirkender Körper C in geringer Menge beigemengt, so erfolgt auch die Reaktion zwischen A und B, denn A verbindet sich mit C zu AC und auf diesen neuen, einen anderen chemischen Energievorrath besitzenden Körper reagirt B und bildet die Verbindung AB, wobei C wieder in Freiheit gesetzt wird.

Es ist zu bemerken, dass alle Mineralsubstanzen, die den Pflanzen nothwendig sind (vrgl. den Anfang dieser Anm.), den höchsten Verbindungstypen der Elemente entsprechende Salze sind und in dieser Form in die Pflanzen eingehen, dass dagegen die niederen Oxydationsformen derselben Elemente (z. B. schweflige und phosphorige Säure) den Pflanzen schädlich (giftig) sind und dass starke Lösungen der von den Pflanzen aufzunehmenden Salze (da sie nach de Vries einen zu starken osmotischen Druck ausüben und die Zellen zusammendrücken, vergl. Seite 357) nicht nur nicht in die Pflanzen eingehen, sondern dieselben direkt tödten (vergiften).

Aus dem oben Gesagten wird ausserdem begreiflich, dass bei längerer Kultur der Vorrath an Kaliumsalzen in einem Boden erschöpft werden kann und das daher Fälle eintreten können, in welchen eine direkte Düngung des Bodens mit Kaliumsalzen von Vortheil sein muss. Mist, überhaupt thierische Exkremente, Asche und alle die Abfälle, die zur Düngung der Felder benutzt werden können, enthalten viel Kaliumsalze; wenn daher die natürlichen (Stassfurter) Kaliumsalze, besonders K^2SO^4, öfters eine Erhöhung des Ernteertrages bedingen, so erklärt sich dies wol durch ihre Wirkung auf die Eigenschaften des Bodens. Kaliumsalze dürfen daher nicht zum Düngen verwendet werden, ohne dass vorher durch besondere Versuche festgestellt wird, dass die Düngung damit für ein gegebenes Feld und bestimmte Pflanzen wirklich von Nutzen ist.

8) Die Thiere enthalten gleichfalls Kaliumverbindungen, denn sie nähren sich ja von Pflanzen. Milch z. B., namentlich Frauenmilch, enthält eine ziemlich bedeutende Menge von Kaliumverbindungen; in der Kuhmilch sind übrigens nur wenig Kaliumsalze vorhanden. Im Thierkörper herrschen gewöhnlich Natriumverbindungen vor. Die Ausscheidungen der Thiere, namentlich der pflanzenfressenden, enthalten dagegen oft viel Kaliumsalze. Besonders reich an Kaliumsalzen ist der Schafschweiss; beim Auswaschen der Wolle lösen sich die Salze.

Die Asche des Holzes, das einen nicht mehr lebenden Theil der Bäume darstellt, enthält wenig Pottasche (vrgl. Kap. 8. Anm. 1). Zur Gewinnung von Pottasche, die einstmals (bis zur Verbreitung des Stassfurter KCl) in grossen Mengen im östlichen Russland betrieben wurde, benutzt man die Asche von Gräsern, Kartoffelkraut, Buchweizen u. s. w. Die Asche wird mit Wasser behandelt (ausgelaugt), die Lösung eingedampft und der

Pottasche kann auch aus KCl auf dieselbe Weise dargestellt werden, wie die Soda aus NaCl. Aus K^2CO^3 lassen sich durch direktes Einwirken von Säuren die verschiedenen Kaliumsalze darstellen, z. B. schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) [9]), Brom- und

---

Rückstand geglüht, um die in den Auszug übergegangenen organischen Substanzen zu zerstören. Der Glührückstand stellt die rohe Pottasche dar. Zur Reinigung wird dieselbe in wenig Wasser gelöst, da die Pottasche sehr leicht, die Beimengungen dagegen schwer löslich sind. Die Lösung wird wieder eingedampft und der Rückstand geglüht; hierbei erhält man gereinigte Pottasche. Alle Beimengungen lassen sich aber auf diese Weise nicht entfernen. Um chemisch reines *kohlensaures Kalium* zu erhalten geht man gewöhnlich von irgend einem anderen Salze aus, das man vorher durch Umkrystallisiren reinigt. Die Pottasche krystallisirt nur schwer oder gar nicht und kann daher nicht durch Krystallisation gereinigt werden, dagegen lassen sich gut krystallisirende Salze auf diese Weise leicht reinigen, so z. B. weinsaures Kalium oder saures kohlensaures Kalium, auch schwefelsaures und salpetersaures Kalium u. and. Meistens geht man vom sauren, weinsauren Kalium aus, das in grossen Mengen zu medizinischen Zwecken dargestellt wird; in der Medizin heisst es Cremor tartari. Beim Glühen ohne Luftzutritt hinterlässt dieses Salz ein Gemisch von Kohle und Pottasche. Dies Gemisch, in welchem die Kohle sehr fein zertheilt ist, wird zuweilen zur Reduktion von Metallen aus ihren Oxyden benutzt. Um die Kohle zu verbrennen, setzt man dem Weinstein beim Glühen etwas Salpeter zu. Zur weiteren Reinigung wird das erhaltene kohlensaure Kalium in das saure Salz übergeführt, indem in seine konzentrirte Lösung Kohlensäuregas eingeleitet wird. Das entstehende saure kohlensaure Kalium (Kaliumbicarbonat) $KHCO^3$ ist, wie auch beim Natrium, weniger löslich als das Kaliumcarbonat K^2CO^3 und scheidet sich daher beim Abkühlen der Lösung direkt in Krystallen aus. Beim Glühen scheiden diese Krystalle das in ihnen enthaltene Wasser und Kohlensäure aus und es hinterbleibt reine Pottasche. Durch ihre physikalischen Eigenschaften unterscheidet sich die Pottasche— das Kaliumcarbonat—sehr deutlich vom Natriumcarbonat— der Soda; aus ihren Lösungen erhält man sie als eine pulverförmige, weisse Masse, von alkalischem Geschmack und alkalischer Reaktion. An der Luft zieht das gewöhnlich nur Spuren einer Krystallisation zeigende Kaliumcarbonat energisch Feuchtigkeit an und zerfliesst allmählich zu einer gesättigten Lösung. Bei Rothgluth schmilzt das Kaliumcarbonat (bei 830°) und bei noch stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich, wie man dies in Glashütten beobachten kann. Seine Löslichkeit ist sehr bedeutend. Bei gewöhnlicher Temperatur löst Wasser eine gleiche Menge Kaliumcarbonat. Aus der gesättigten Lösung scheiden sich bei starker Abkühlung Krystalle aus, die zwei Molekeln Wasser enthalten. Eine Beschreibung der Reaktionen der Pottasche würde überflüssig sein, da diese Reaktionen ganz analog denen der Soda sind. Als die künstliche Soda (aus den Sodafabriken) noch wenig verbreitet war, wurde vielfach Pottasche benutzt und auch heute noch ersetzt man im Hausbedarf die Soda durch Aschenlauge, d. h. die wässrige Lösung der Asche unserer Oefen (in Russland). Diese Asche enthält Pottasche, die beim Waschen von Geweben, Wäsche und dgl. ebenso wie Soda wirkt.

Ein Gemisch von K^2CO^3 mit Na^2CO^3 schmilzt viel leichter, als jedes Salz einzeln, und aus den Lösungen dieses Gemisches erhält man gut krystallisirende Salze, z. B. (Marguerite's Salz) $K^2CO^36H^2O2(Na^2CO^36H^2O)$. Aehnliche Krystalle bilden sich auch bei anderen multiplen Verhältnissen von K zu Na (ausser dem angeführten von 1:2 sind solche von 1:1 und 1:3 bekannt), aber immer mit dem Gehalt von 6 Wassermolekeln. Es liegt hier offenbar eine durch die *Aehnlichkeit* bedingte Verbindung, wie bei Legirungen, Lösungen und ähnl. vor.

9) Das *schwefelsaure Kalium* (Kaliumsulfat) K^2SO^4 krystallisirt aus seinen Lösungen in wassserfreiem Zustande, wodurch es sich von dem entsprechenden

Jodkalium [10]); durch Einwirken von Kalk erhält man leicht das *Aetzkali* KHO (Kaliumhydroxyd), das nicht nur seiner Darstellungsweise nach, sondern auch in sehr vielen anderen Beziehungen

---

Natriumsalze unterscheidet, analog dem Unterschiede der Pottasche von der Soda. Es ist überhaupt zu bemerken, dass die meisten Natriumsalze sich leichter mit Krystallisationswasser verbinden, als die Kaliumsalze. Die beim Lösen des Natriumsulfats auftretende Eigenthümlichkeit fehlt dem Kaliumsulfat, da es keine Verbindung mit Krystallisationswasser bildet. 100 Th. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 10 Theile Kaliumsulfat, bei 0°—8,3 Th. und bei 100°—26 Th. In der chemischen Praxis wird meistens das *saure schwefelsaure Kalium* $KHSO^4$ benutzt, das leicht beim Erwärmen des neutralen Salzes mit Schwefelsäure entsteht. Bringt man dieses Gemisch zum Glühen, so scheiden sich zuerst Schwefelsäuredämpfe aus und wenn deren Entwickelung aufhört, so befindet sich im Rückstande das saure Salz. Bei stärkerem Glühen und zwar bei über 600° scheidet das saure schwefelsaure Kalium alle Schwefelsäure aus und geht wieder in das neutrale Kaliumsulfat über. Dank seiner leichten Zersetzbarkeit und konstanten Zusammmensetzung ist das saure Salz von grossem Werthe zum Ausführen solcher chemischen Umwandlungen, die nur beim Einwirken von Schwefelsäure bei hoher Temperatur vor sich gehen; denn in Form dieses Salzes kann man eine ganz bestimmte Schwefelsäure-Menge bei hoher Temperatur einwirken lassen, wie dies öfters namentlich in der chemischen Analyse verlangt wird. Das saure schwefelsaure Kalium wirkt ganz in derselben Weise, wie die Schwefelsäure selbst; aber die Anwendung der Säure ist bei Temperaturen über 400° unbequem, weil sie sich dann verflüchtigt, während das saure Salz hierbei noch flüssig bleibt und durch die Elemente der Schwefelsäure einwirkt. Durch Anwendung des sauren Salzes wird also die Siedetemperatur der Schwefelsäure erhöht. Auf diese Weise werden durch Glühen mit saurem schwefelsaurem Kalium einige Oxyde in ihre schwefelsauren Salze übergeführt, z. B. die Oxyde des Eisens, Aluminiums, Chroms.

Beim Erwärmen von K^2SO^4 mit überschüssiger Schwefelsäure auf 100° bildet sich, nach Weber, eine bestimmte chemische Verbindung, die auf eine Molekel K^2O acht Molekeln SO^3 enthält. Die Salze des Rb, Cs und Tl zeigen dieselbe Erscheinung, nicht aber die des Na und Li.

10) *Brom-* und *Jodkalium* (Kaliumbromid und -jodid) werden ebenso wie die entsprechenden Verbindungen des Natriums in der Medizin und Photographie benutzt. Das Jodkalium erhält man leicht in reinem Zustande durch Vermischen der Lösungen von Jodwasserstoff und Aetzkali bis zu ihrer gegenseitigen Sättigung. In der Praxis wendet man übrigens nicht diese, sondern einfachere Methoden an, wenngleich dieselben auch kein so reines Produkt liefern. Man sucht z. B. direkt HJ in Gegenwart von KHO oder K^2CO^3 zu erhalten. Zu diesem Zwecke trägt man in eine Lösung reiner Pottasche Jod ein und leitet dann Schwefelwasserstoff durch, wobei das J in HJ übergeführt wird. Oder man bereitet aus P, J und H^2O eine Lösung, die HJ und Phosphorsäure enthält und setzt dann Kalk zu; hierbei erhält man CaJ^2 in Lösung und phosphorsauren Kalk im Niederschlage. Durch doppelte Umsetzung entsteht dann aus CaJ^2 und K^2CO^3 unlösliches $CaCO^3$ und in der Lösung erhält man 2KJ. Setzt man zu einer schwachen Lösung von Aetzkali (die keine Pottasche enthält, also frisch bereitet ist) so lange Jod zu, bis ein Ueberschuss desselben die Lösung färbt, so erhält man, wie beim Einwirken von Chlor auf Kalilauge, ein Gemisch von Jodkalium mit jodsaurem Kalium. Letzteres geht, nachdem die Lösung eingedampft ist, beim Glühen des Rückstandes gleichfalls in Jodkalium über. Löst man nun wieder in Wasser und dampft ein, so scheiden sich würfelförmige Krystalle von wasserfreiem Jodkalium aus. Dasselbe löst sich in Wasser und Alkohol, ist schmelzbar und zeigt alkalische Reaktion, die aber dadurch bedingt wird, dass beim Glühen ein Theil des Salzes sich zersetzt und Kaliumoxyd bildet. Aus

dem Aetznatron ähnlich ist[11]). Die wässrige Lösung des Aetzkalis nennt man Kalilauge. Von den Kaliumverbindungen beschreiben wir daher nur die beiden folgenden, häufig angewandten Salze, deren Analoga beim Natrium nicht erwähnt worden sind.

Das *Cyankalium* (Kaliumcyanid) KCN zeigt in chemischer Beziehung einige Aehnlichkeit mit den Haloïdsalzen des Kaliums. Es entsteht nicht nur nach der Gleichung: $KHO + HCN = H^2O + KCN$, sondern auch überall da, wo stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen, z. B. verschiedene thierische Abfälle in Gegenwart von metallischem Kalium oder von Kaliumverbindungen geglüht werden; es bildet sich selbst beim Glühen von Pottasche mit Kohle in einem Stickstoffstrome. Zur Darstellung des Cyankaliums benutzt man das gelbe Blutlaugensalz (vergl. S. 442), dessen fabrikmässige Darstellung beim Eisen beschrieben werden wird. Gepulvertes Blutlaugensalz, das bis zur Ausscheidung seines Krystallisationswassers getrocknet worden ist, schmilzt bei Rothgluth und zersetzt sich in Kohlenstoffeisen, Stickstoff und Cyankalium: $FeK^4C^6N^6 = 4KCN + FeC^2 + N^2$. Das Kohlenstoffeisen sammelt sich am Boden des Gefässes an. Beim Behandeln der erhaltenen Masse mit Wasser wird das Cyankalium theilweise zersetzt, wendet man aber zum Auslaugen Alkohol an, so geht es in Lösung und scheidet sich

---

diesem alkalischen Salze erhält man das neutrale durch Zusetzen von Jodwasserstoff bis zur neutralen Reaktion. Es ist von Vortheil, dem Gemische von KJO^3 mit KJ beim Glühen etwas feine Kohle zuzusetzen, weil dann die Ausscheidung des Sauerstoffs aus KJO^3 leichter erfolgt. Die Umwandlung von KJO^3 in KJ lässt sich auch durch einige reduzirende Substanzen, z. B. Zinkamalgam ausführen; letzteres bewirkt die Reduktion beim Kochen der Lösung. Endlich erhält man KJ auch beim Vermischen einer Lösung von FeJ^2 (welches überschüssiges Jod enthalten muss) mit K^2CO^3; hierbei bildet sich ein Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul (der bei einem Ueberschuss von Jod körnig ist und Eisenoxydul und Oxyd enthält), während 2KJ in Lösung bleibt. Eisenjodür FeJ^2 erhält man beim direkten Einwirken von Jod auf Eisen in Gegenwart von Wasser. Beim Lösen von Jodkalium in Wasser findet eine bedeutende Temperatur-Erniedrigung statt (die sogar 24° betragen kann). 100 Theile Jodkalium lösen sich bei 12,5° in 73,5 Th. Wasser, bei 18° in 70 Th. und die gesättigte bei 120° siedende Lösung enthält 100 Th. KJ in 45 Th. Wasser. Jodkalium-Lösungen lösen Jod in bedeutender Menge; sind dieselben konzentrirt, so lösen sie ebenso viel oder auch noch mehr J auf, als sie KJ enthalten (vrgl. Kap. 11 Anm. 63).

11) Aetzkali erhält man nicht nur beim Einwirken von Kalk auf schwache Pottasche-Lösungen (wie NaHO aus Na^2CO^3), sondern auch beim Glühen von KNO^3 mit Kupferfeilspänen (vrgl. Anm. 15) und beim Vermischen einer Lösung von K^2SO^4 (oder sogar Alaun $KAlS^2O^8$) mit BaH^2O^2. Um es zu reinigen, löst man das Aetzkali in Alkohol (in dem die Beimengungen wie K^2SO^4, K^2CO^3 u. and. unlöslich sind) und entfernt dann den letzteren durch Eindampfen.

Das spezifische Gewicht des Aetzkalis ist 2,04, das seiner Lösungen (vergl. Kap. 12 Anm. 18) bei 15°: $s = 9992 + 90{,}4\ p + 0{,}28\ p^2$ (vor p^2 steht hier das Zeichen +, bei NaHO dagegen — Minus). Starke Aetzkalilösungen scheiden beim Abkühlen das Krystallhydrat $KHO4H^2O$ aus, das beim Lösen in Wasser Abkühlung hervorruft (wie $2NaHO7H^2O$).

beim Abkühlen im krystallinischen Zustande aus [12]). Eine Lösung von KCN reagirt stark alkalisch, besitzt den der Blausäure eigenen Geruch nach bitteren Mandeln und ist ein heftig wirkendes Gift. In geschmolzenem Zustande ist das Cyankalium sehr beständig, dagegen zersetzt es sich leicht in wässriger Lösung. Die Blausäure besitzt so wenig Energie, dass KCN schon vom Wasser zersetzt wird. Selbst bei Abschluss von Luft bräunt und zersetzt sich eine Cyankaliumlösung leicht; beim Erwärmen scheidet sie Ammoniak aus und bildet ameisensaures Kalium, was nach der im 9-ten Kapitel über die Cyanverbindungen entwickelten Vorstellung vollkommen begreiflich ist: $KCN + 2H^2O = CHKO^2 + NH^3$. Die Gleichung erklärt die Unbeständigkeit der Lösungen des Cyankaliums in Wasser. Ausserdem wirkt auch CO^2 auf KCN unter Ausscheidung von Blausäure ein und beim Einwirken von Luft bildet sich cyansaures Kalium, das gleichfalls sehr unbeständig ist.

Als eine Kohlenstoff und Kalium enthaltende Verbindung besitzt das Cyankalium namentlich im geschmolzenen Zustande stark reduzirende Eigenschaften und wird daher als ein energisch wirkendes Reduktionsmittel angewandt. In der Praxis werden bedeutende Mengen von Cyankalium zur Bereitung von Metalllösungen verbraucht, welche sich beim Einwirken des galvanischen Stromes unter Ausscheidung des gelösten Metalls zersetzen. Auf diesem

12) Das Cyan, das mit dem Eisen in Verbindung war, zerfällt hier offenbar in Stickstoff, der als Gas entweicht, und Kohlenstoff, der sich mit dem Eisen verbindet. Um dieses zu vermeiden, setzt man beim Schmelzen des Blutlaugensalzes Pottasche hinzu. Man nimmt gewöhnlich ein Gemisch aus 8 Theilen wasserfreien Blutlaugensalzes und 3 Th. reiner Pottasche. Beim Schmelzen findet eine doppelte Umsetzung statt, bei welcher kohlensaures Eisenoxydul und Cyankalium entstehen. Aber auch nach dieser Methode erhält man kein reines Cyankalium und zwar aus folgenden Gründen: 1) weil ein Theil des Cyankaliums sich auf Kosten des kohlensauren Eisenoxyduls zu cyansaurem Kalium oxydirt: $FeCO^3 + KCN = CO^2 + Fe + KCNO$; 2) weil ein Theil des Eisens beim Einwirken von Wasser wieder in Lösung geht und 3) weil das Cyankalium sehr leicht Aetzkali bildet, das auf die Wandungen des Gefässes, in dem erwärmt wird, einwirkt (um dieses zu vermeiden, muss man Gefässe aus Eisen benutzen). Setzt man dem Gemisch von 8 Th. wasserfreien Blutlaugensalzes und 3 Th. Pottasche noch einen Theil Kohlenpulver zu, so erhält man nach dem Glühen eine Masse, in der kein cyansaures Kalium enthalten ist, da der Sauerstoff von der zugesetzten Kohle absorbirt wird, aber es lässt sich dann durch Schmelzen allein kein farbloses Cyankalium gewinnen; dennoch geht nur letzteres in Lösung, wenn man die Schmelze mit Alkohol auszieht. Selbstverständlich kann man reines Cyankalium leicht durch Sättigen von Blausäure mit Aetzkali oder besser durch Einleiten von Cyanwasserstoffdämpfen in eine alkoholische Aetzkalilösung erhalten; im letzteren Falle entstehen direkt Cyankaliumkrystalle. Gegenwärtig wird das Cyankalium, hauptsächlich zum Vergolden und für die Galvanoplastik in grossen Mengen aus dem gelben Blutlaugensalze dargestellt. Beim Schmelzen grösserer Mengen hat der Sauerstoff der Luft nur beschränkten Zutritt und man erhält, wenn die Operation in grossem Maassstabe und mit besonderer Vorsicht geleitet wird, zuweilen ein sehr reines Salz. Bei langsamem Abkühlen scheidet sich das Cyankalium in würfelförmigen Krystallen, wie das Chlorkalium, aus.

Verhalten beruht die Anwendung des Cyankaliums zur galvanischen Vergoldung und Versilberung in Form von Doppelsalzen mit Cyangold oder Cyansilber. Die wässrigen Lösungen dieser Doppelsalze reagiren alkalisch [13]) und sind ziemlich beständig. Das Cyankalium erlangt nämlich in seinen Doppelsalzen, d. h. in Verbindung mit anderen Cyanmetallen eine grössere Beständigkeit; (wie dies z. B. am gelben Blutlaugensalz zu ersehen ist, das Cyankalium in Verbindung mit Cyaneisen enthält). Die Fähigkeit des Cyankaliums zur Bildung von Doppelsalzen offenbart sich am deutlichsten in seiner Eigenschaft viele Metalle unter Entwickelung von Wasserstoff zu lösen. Es löst z. B. Eisen, Kupfer, Zink; gleichzeitig entsteht natürlich Aetzkali:

$$4KCN + 2H^2O + Zn = K^2ZnC^4N^4 + 2KHO + H^2.$$

Gold und Silber lösen sich in Cyankalium nur bei Luftzutritt, wobei der Wasserstoff, der sich ausscheiden müsste, mit dem Sauerstoff der Luft Wasser bildet. Nur Platin, Quecksilber und Zinn sind in Cyankaliumlösungen unlöslich, selbst bei Luftzutritt.

Das *salpetersaure Kalium* oder der gewöhnliche *Salpeter* (Kaliumnitrat) KNO^3 wird hauptsächlich zur Herstellung des Schiesspulvers benutzt, in welchem es nicht durch das Natriumsalz ersetzt werden kann, da dieses hygroskopisch ist und daraus bereitetes Schiesspulver feucht wird. Zu Schiesspulver kann nur sehr reiner Salpeter benutzt werden, da selbst die geringste Beimengung von Natrium,- Magnesium- oder Calciumsalzen, wie auch von Chlormetallen schon ein Feuchtwerden des Salpeters und folglich auch des Schiesspulvers selbst bewirkt. Dank seiner grossen Krystallisationsfähigkeit lässt sich der Salpeter sowol in grossen, als auch in kleinen Krystallen leicht rein darstellen. Der grosse Unterschied in der Löslichkeit des Salpeters bei verschiedenen Temperaturen kommt dieser Krystallisation besonders zu statten. Die bei ihrer Siedetemperatur (116°) gesättigte Salpeterlösung enthält auf 100 Th. Wasser 335 Th. Salpeter, während bei gewöhnlicher Temperatur, z. B. bei 20° die Lösung nur 32 Th. Salpeter enthalten kann. Wenn man daher bei der Gewinnung und Reinigung des Salpeters seine bei der Siedetemperatur gesättigte Lösung abkühlen lässt, so scheidet sich fast aller Salpeter in Krystallen aus. Bei langsamer und ruhiger Abkühlung erhält man grosse Krystalle, kleine dagegen, wenn schnell unter beständigem Rühren abgekühlt wird. In der Mutterlauge bleiben wenn auch nicht alle, so doch die meisten Beimengungen, die übrigens nur in geringer Menge vorhanden sind. Grosse Krystalle können in entstehenden Höhlungen etwas Mutterlauge, also auch Beimengungen zurückhalten. Bei

13) In alkalischen Lösungen geht die galvanische Fällung der Metalle gewöhnlich gleichmässiger und reiner vor sich.



raschem Abkühlen einer heiss gesättigten Lösung erhält man den Salpeter in feinen Krystallen als sogen. Salpetermehl.

Der gewöhnliche Salpeter findet sich in der Natur selten und nur in geringer Menge, gemischt mit anderen salpetersauren Salzen, besonders mit Natrium-, Magnesium- und Calciumsalpeter. Solche Gemische entstehen in fruchtbarem Boden überall dort, wo, wie in der *Ackerkrume*, stickstoffhaltige organische Substanzen sich in Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Erden bei ungehindertem Luftzutritt zersetzen. Zur Bildung von salpetersauren Salzen sind nicht nur genügender Luftzutritt, sondern auch Feuchtigkeit und warmes Wetter erforderlich. Ausserdem geht, wie Schlössing und Müntz auf Grundlage der Pasteur'schen Methode zeigten, die Bildung von Salpeter bei Zersetzung stickstoffhaltiger Substanzen nur unter Mitwirkung besonderer mikroskopischer Organismen (Fermenten) vor sich; fehlen diese Organismen, so entsteht auch beim Vorhandensein aller anderen erforderlichen Bedingungen (Alkalien, Feuchtigkeit, Wärme von 37°, Luft und stickstoffhaltiger Substanzen), kein Salpeter.

Bedeutende Mengen von Salpeter finden sich in den oberen Erdschichten Indiens, wo die Gewinnung des Salpeters schon seit Langem betrieben wird. Erde, die mit Salpetersäuresalzen durchdrungen ist, bedeckt sich zuweilen, wenn nach Regen heisses Wetter eintritt, mit einem Anflug von Salpeterkrystallen, die sich infolge der Verdunstung des Wassers bilden, in dem der Salpeter gelöst war. Aus solcher Erde gewinnt man den Salpeter durch methodisches Auslaugen, wie später genauer angegeben werden wird. In Ländern mit gemässigtem Klima erhält man Salpeter aus dem Schutte alter Gebäude, namentlich aus den kalkhaltigen Theilen derselben, die mit der Erde unmittelbar in Berührung waren. In diesen Theilen finden sich nämlich die zur Salpeterbildung erforderlichen Bedingungen vor, denn der als Mörtel zu den Steinbauten verwandte Kalk liefert die Base, während Mist, Harn und andere thierische Abfälle die Stickstoffquelle bilden. Bei methodischer Auslaugung erhält man aus solchem Schutte, ebenso wie aus salpeterhaltiger Erde, Lösungen von salpetersauren Salzen. Dieselben Lösungen ergeben sich auch beim Auslaugen der sog. Salpeterplantagen, d. h. Haufen Mist mit zwischengelegtem Reisig, die mit Asche oder anderen alkalischen und kalkhaltigen Abfällen bedeckt werden. Salpeterplantagen werden in Gegenden angelegt, wo der Mist keine Verwendung als Dünger findet, z. B. in Russland, im südöstlichen Theile des «Tschernosjem»-Gebietes, das seines fruchtbaren (aus Schwarzerde, Humus, bestehenden) Bodens wegen bekannt ist. In den Salpeterplantagen geht bei warmem Wetter derselbe Oxydationsprozess stickstoffhaltiger Substanzen unter Zutritt von

Luft und Feuchtigkeit in Gegenwart von Alkalien vor sich, wie in fruchtbarer Ackererde. Beim Auslaugen gehen zugleich mit verschiedenen salpetersauren Salze auch lösliche organische Stoffe in die Lösung über. Die einfachste Behandlung solcher Lösung besteht nun darin, dass man Pottasche oder Holzasche (die ja Pottasche enthält) zusetzt. Hierbei entstehen durch doppelte Umsetzung der Pottasche mit den salpetersauren Salzen des Kalks und der Magnesia die unlöslichen kohlensauren Salze dieser Basen, während der Salpeter in Lösung bleibt: $K^2CO^3 + Ca(NO^3)^2 = 2KNO^3 + CaCO^3$. Infolge der Unlöslichkeit des kohlensauren Kalks und der kohlensauren Magnesia erhält man nach der Behandlung mit Pottasche in der Lösung nur Kalium- und Natriumsalze zusammen mit organischer Substanz. Diese letztere scheidet sich theilweise schon beim Erwärmen der Lösung in unlöslichem Zustande aus und wird bei schwachem Glühen des ausgeschiedenen Salpeters vollständig zersetzt. Durch wiederholte Krystallisation lässt sich dann der so gewonnene Salpeter leicht reinigen.

Der grösste Theil des zur Fabrikation des Schiesspulvers erforderlichen Salpeters wird gegenwärtig aus salpetersaurem Natrium oder *Chilisalpeter* gewonnen. Dieses Salz findet sich in der Natur (in Chile). Die Umwandlung des Chilisalpeters in gewöhnlichen Salpeter geschieht durch doppelte Umsetzung. Man benutzt dazu Pottasche (und erhält dann beim Vermischen der erwärmten konzentrirten Lösungen im Niederschlag direkt Soda) oder, wie in letzter Zeit meistens, Chlorkalium. Beim Eindampfen eines Gemisches starker Lösungen von Chlorkalium und salpetersaurem Natrium scheidet sich zuerst das bei der doppelten Umsetzung ($KCl + NaNO^3 = NaCl + KNO^3$) entstehende Chlornatrium aus, dessen Löslichkeit in heissem und in kaltem Wasser fast dieselbe ist. Beim Abkühlen scheidet sich dagegen viel KNO^3 aus, während NaCl in der Mutterlauge bleibt. Zur vollständigen Reinigung unterwirft man den Salpeter der Raffination, indem man ihn durch Umkrystallisiren in Salpetermehl überführt und mit einer Salpeterlösung auswäscht, die nicht den Salpeter, wol aber die Beimengungen desselben auflöst.

Salpeter ist ein farbloses Salz, das einen eigenartigen, erfrischenden Geschmack besitzt. Er krystallisirt leicht in langen rhombischen, sechsseitigen Prismen, die in Pyramiden auslaufen und gefurcht sind. Die Krystalle, deren spezifisches Gew. 1,93 ist, enthalten kein Wasser, können aber leicht in Höhlungen, die sich in ihnen gewöhnlich bilden, etwas von der Lösung, aus der sie krystallisiren, zurückhalten. Beim Reinigen des Salpeters durch Umkrystallisiren sucht man daher die Bildung grosser Krystalle zu verhindern und lässt sogen. Salpetermehl sich bilden. Bei schwachem Glühen (339°) schmilzt der Salpeter zu einer vollständig farblosen

Flüssigkeit [14]). Bei gewöhnlicher Temperatur und im festen Zustande erscheint er als ein nur selten in Reaktion tretendes und unveränderliches Salz, bei *erhöhter Temperatur* dagegen wirkt er als sehr energisches *Oxydationsmittel*, indem er leicht einen grossen Theil seines Sauerstoffs abgibt [15]). Glühende Kohle, auf welche Salpeter geworfen wird, verbrennt mit Heftigkeit; ein mechanisches Gemisch von Salpeter mit zerkleinerter Kohle entzündet sich schon bei Berührung mit einem glühenden Körper und fährt

14) Vor dem Schmelzen verändern die Salpeterkrystalle ihre Gestalt und erscheinen in derselben Form, wie die Krystalle des Chilisalpeters, d. h. in Rhomboëdern; auch aus erwärmten Lösungen krystallisirend und überhaupt bei höherer Temperatur nimmt der Salpeter eine andere krystallinische Form an, als wenn er bei gewöhnlicher oder niedriger Temperatur krystallisirt. Geschmolzener Salpeter erstarrt zu einer strahlenförmigen, krystallinischen Masse; in Gegenwart von Chlormetallen zeigt er dagegen eine andere Struktur, welches Verhalten sogar dazu benutzt werden kann, um festzustellen, in wie weit ein Salpeter rein ist. Schon eine geringe Beimengung von Kochsalz bedingt, dass eine erstarrte Salpetermasse im Innern nicht mehr krystallinisch erscheint.

Carnelley und Thomson bestimmten (1888) die Schmelztemperatur der Gemische von KNO^3 und $NaNO^3$. Der Kalisalpeter schmilzt bei 339° und der Chilisalpeter bei 316°. Bei einem Gehalte von p Procenten an KNO^3 besitzen solche Gemische die folgenden Schmelzpunkte:

p = 10	20	30	40	50	60	70	80	90
298°	283°	268°	242°	231°	231°	242°	284°	306°.

Auch die Beobachtung von Schaffgotsch (1857) bestätigt, dass beim Vermischen molekularer Mengen (p = 54,3), d. h. bei Bildung der Legirung: KNO^3NaNO^3, das Gemisch dieser beiden Salze die niedrigste Schmelztemperatur besitzt (231°).

Aehnliches findet nach den eben genannten Beobachtern auch in Betreff der Löslichkeit der Gemische beider Salpeter bei 20° in 100 Th. Wasser statt. Wenn p die Gewichtsmenge von KNO^3 bezeichnet, die im Gemisch mit 100—p Gewichtstheilen $NaNO^3$, zum Lösen genommen wird und c die Menge der vermischten Salze, die sich in 100 Theilen Wasser lösen, wobei die Löslichkeit von $NaKO^3 = 87$ und von $KNO^3 = 34$ Th. beträgt, so sind die Werthe von p und c die folgenden:

p = 10	20	30	40	50	60	70	80	90
c = 110	136	136	138	106	81	73	54	41.

Hieraus folgt, dass die grösste Löslichkeit nicht der am leichtesten schmelzenden Legirung, (oder dem Gemisch der beiden Salpeter), sondern einer an $NaNO^3$ viel reicheren Legirung entspricht.

Beide Erscheinungen zeigen, dass in homogenen flüssigen Mischungen zwischen zwei Körpern dieselben chemischen Kräfte wirken, welche das Molekulargewicht bestimmen, selbst auch dann, wenn einander sehr ähnliche Körper vermischt werden, wie z. B. KNO^3 und $NaNO^3$, zwischen denen kein direkter chemischer Austausch stattfindet. Bemerkenswerth ist auch, dass die grösste Löslichkeit nicht der niedrigsten Schmelztemperatur entspricht, was natürlich dadurch bedingt ist, dass beim Lösen noch ein dritter Körper — das Wasser mitwirkt, obgleich hierbei auch die Anziehung zwischen KNO^3 und $NaNO^3$, die analog der zwischen K^2CO^3 und Na^2CO^3 bestehenden Anziehung ist (Anm. 8), theilweise von Einfluss sein muss.

15) Geschmolzener Salpeter scheidet bei weiterer Temperaturerhöhung Sauerstoff und zuletzt Stickstoff aus. Zuerst bildet sich salpetrigsaures Kalium KNO^2 (Kaliumnitrit) und dann auch Kaliumoxyd. Die Beimengung einiger Metalle z. B. fein zertheilten Kupfers ist dieser Zersetzung förderlich. Der Sauerstoff geht dann selbstverständlich an das Metall über.

dann von selbst zu brennen fort. Hierbei scheidet sich Stickstoff aus, während der Sauerstoff die Kohle oxydirt, infolge dessen kohlensaures Kalium und Kohlensäuregas entstehen: $4KNO^3 + 5C = 2K^2CO^3 + 3CO^2 + 2N^2$. Diese Reaktion wird dadurch bedingt. dass die Wärmeentwickelung bei der Vereinigung des Sauerstoffs mit Kohle bedeutend grösser ist, als bei seiner Vereinigung mit Stickstoff.

Die einmal begonnene Verbrennuug kann daher auf Kosten des Salpeters von selbst weiter gehen, ohne dass Erwärmen nöthig wäre. Dieselbe Oxydation oder Verbrennung auf Kosten des Sauerstoffs aus dem Salpeter erfolgt auch beim Erwärmen des letzteren mit Schwefel und anderen brennbaren Substanzen. Wenn man ein Gemisch von Schwefel und Salpeter auf eine erhitzte Fläche bringt, so verbrennt der Schwefel zu schwefelsaurem Kalium und schwefliger Säure: $2KNO^3+2S=K^2SO^4+SO^2+N^2$. Eine ähnliche Erscheinung findet auch beim Erhitzen des Salpeters mit vielen Metallen statt. Besonders bemerkenswerth ist die Oxydation solcher Metalle, welche mit überschüssigem Sauerstoff saure Oxyde bilden können; letztere verbinden sich mit dem Kaliumoxyde zu Kaliumsalzen. Solche Metalle sind z. B. Mangan, Antimon, Arsen, Eisen, Chrom u. and. Dieselben verdrängen, ebenso wie C und S, aus dem Salpeter den Stickstoff. Die niederen Oxyde dieser Metalle werden beim Schmelzen mit Salpeter in höhere übergeführt. Organische Substanzen werden beim Erhitzen mit Salpeter gleichfalls oxydirt, d. h. sie verbrennen auf Kosten des Salpeters. Diese Eigenschaften des Salpeters erklären seine häufige Anwendung in der chemischen Praxis und in der Technik als ein bei hoher Temperatur wirkendes Oxydationsmittel. Als solches wird der Salpeter auch zur Herstellung des *Schiesspulvers* verwandt, welches ein mechanisches Gemisch von fein zerriebenen: Schwefel, Salpeter und Kohle ist. Das gegenseitige Mengenverhältniss dieser Bestandtheile ändert sich je nach der Bestimmung des Schiesspulvers und der Beschaffenheit der Kohle (man benutzt eine lockere, nicht vollständig durchgeglühte Kohle, die also noch Wasserstoff und Sauerstoff enthält). Beim Verbrennen des Schiesspulvers bilden sich Gase—hauptsächlich Stickstoff und Kohlensäuregas,— welche einen bedeutenden Druck ausüben, wenn sie sich nicht ungehindert ausbreiten können. Die Verbrennung des Schiesspulvers lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken: $2KNO^3+3C + S = K^2S + 3CO^2 + N^2$. Aus derselben ergibt sich, dass das Schiesspulver auf 202 Theile Salpeter (74,8%), 36 Theile Kohle (13,3%) und 32 Theile Schwefel (11,9%) enthält, was auch der wirklichen Zusammensetzung des Schiesspulvers ziemlich nahe kommt [16]).

16) In China, wo die Fabrikation des Schiesspulvers seit Langem bekannt ist,

Das Kalium ist auf dieselbe Weise wie das Natrium dargestellt worden,—zuerst durch Einwirken des galvanischen Stromes, dann durch Reduktion mit Hilfe metallischen Eisens und zuletzt durch Einwirken von Kohle auf kohlensaures Kalium bei hoher Temperatur. Bei der Darstellung von *metallischem Kalium* muss jedoch die

---

wendet man 75,7 Salpeter, 14,4 Kohle und 9,9 Theile Schwefel an. Das gewöhnliche russische Jagdpulver enthält 80 Th. Salpeter, 12 Kohle und 8 Schwefel. Kanonenpulver besteht aus 75 Th. Salpeter, 15 Kohle und 10 Schwefel. Schiesspulver entzündet sich beim Erwärmen auf 300° durch Schlag und durch Funken. Eine kompakte oder homogene Schiessspulvermasse verbrennt langsam und übt eine geringe dynamische Wirkung aus, da die Verbrennung allmählich fortschreitet. Um wirksam zu sein, muss das Schiesspulver mit einer gewissen Geschwindigkeit verbrennen, damit während der Bewegung des Geschosses im Laufe der Druck fortwährend steige, ohne im Geringsten nachzulassen. In Geschützen erreicht man dieses dadurch, dass man dem Schiesspulver die Form von Körnern oder selbst von grossen 6 seitigen, durchlöcherten Prismen gibt (prismatisches Pulver).

Die Verbrennungsprodukte des Schiesspulvers sind von zweierlei Art: 1) Gase, die den Druck bewirken und die Ursache der dynamischen Wirkung sind, und 2) der feste Rückstand, der gewöhnlich infolge eines Gehalts an unverbrannten Kohletheilchen schwarz ist. Dieser Rückstand enthält meistens, ausser Kohle und Schwefelkalium K^2S, noch eine ganze Reihe anderer Salze, z. B. K^2CO^3, K^2SO^4. Es weist dies schon darauf hin, dass die Verbrennung des Schiesspulvers nicht so einfach vor sich geht, wie es nach der oben angeführten Gleichung erscheint. Daher ist auch das Gewicht des Pulverrückstandes grösser, als es sich der Theorie nach berechnet. Nach der oben gegebenen Gleichung müssten 270 Theile Schiesspulver 110 Th. Rückstand, d. h. 100 Th. Pulver, 37,4 Th. K^2S zurücklassen; in Wirklichkeit schwankt das Gewicht des Pulverrückstandes zwischen 40 und 70 pCt. (gewöhnlich beträgt es ungefähr 52 pCt). Dieser Unterschied hängt von der Menge des im Rückstande verbleibenden Sauerstoffs (vom Salpeter resultirend) ab. Ist nun der Pulverrückstand verschieden zusammengesetzt, so muss offenbar auch die Zusammensetzung der aus dem Schiesspulver entstehenden Gase verschieden sein und kann folglich auch der ganze Verbrennungsprozess des Schiesspulvers in verschiedenen Fällen nicht in gleicher Weise vor sich gehen. Nach den Untersuchungen von Gay-Lussac, Schischkow und Bunsen, Nobel und Abel, Fedorow und and., hängt der Unterschied in der Zusammensetzung der Pulvergase und des Rückstandes von den Bedingungen ab, unter denen die Verbrennung des Schiesspulvers stattfindet. Wenn das Schiesspulver in einem offenen Raume abbrennt, wobei die entstehenden Gase auf den Pulverrückstand nicht weiter einwirken, so bleibt ein bedeutender Theil der in die Zusammensetzung des Pulvers eingehenden Kohle unverbrannt, da die Kohle auf Kosten des Sauerstoffs des Salpeters erst nach dem Schwefel verbrennt. In diesem Falle lässt sich der *Beginn* der Verbrennung des Schiesspulvers durch folgende Gleichung ausdrücken: $2KNO^3 + 3C + S = 2C + K^2SO^4 + CO^2 + N^2$. Bei blindem Schiessen enthält der Pulverrückstand meist ein Gemisch von C, K^2SO^4, K^2CO^3 und $K^2S^2O^3$ Geht die Verbrennung des Schiesspulvers in einem geschlossenen Raume vor sich, z. B. im Laufe eines Geschütze beim Abfeuern von Geschossen, so vermindert sich zunächst die Menge des entstehenden schwefelsauren Kaliums und dann auch die des schwefligsauren Kaliums, während die Menge von CO^2 in den Pulvergasen und die Menge des Schwefelkaliums im Rückstande zunehmen. Die Menge der Kohle, welche in die Reaktion eingeht, nimmt folglich zu, während die im Rückstande verbleibende Menge derselben abnimmt. Unter solchen Bedingungen nimmt das Gewicht des Pulverrückstandes ab, wie dies z. B. durch die Gleichung: $4K^2CO^3 + 4S = K^2SO^4 + 3K^2S + 4CO^2$ zum Ausdruck ge-

Eigenheit dieses Metalles, sich leicht mit CO zu einer explosiven und entzündbaren Masse zu verbinden in Betracht gezogen werden[17]). Dennoch lässt sich diese Methode benutzen, da das Kalium leicht flüchtig, sogar flüchtiger als Natrium ist. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Kalium weicher, als Natrium; auf frischen Durchschnittsflächen zeigt es eine weissere Farbe und oxydirt sich in feuchter Luft noch leichter als letzteres. Bei niedrigen Temperaturen ist das Kalium spröde, aber schon bei 25° ganz weich; bei 58° schmilzt es schon. Bei schwacher Rothgluth (720°) destillirt es, ohne sich zu verändern, und bildet grüne Dämpfe, deren Dampfdichte [18]) nach den Bestimmungen von A. Scott (1887) = 19 ist (die Dichte des Wasserstoffs = 1 gesetzt). Die Kaliummolekeln bestehen also aus einem Atom (wie die Molekeln des Natriums, Quecksilbers, Zinks)[19]). Bei 15° ist das spezifische Gewicht des Kaliums 0,87, also geringer als das des Natriums, was auch bei allen anderen Kaliumverbindungen der Fall ist [20]).

---

bracht wird. In den Pulvergasen ist ausserdem CO und im Rückstand K^2S^2 aufgefunden worden. Die Menge von K^2S nimmt in dem Maasse zu, wie die Verbrennung vollständiger wird; im Rückstande entsteht das K^2S auf Kosten des schwefligsauren Kaliums. In letzterer Zeit sind in Bezug auf die Erforschung des Schiesspulvers und anderer explosiver Stoffe grosse Fortschritte gemacht worden, so dass dieses Gebiet, das eine artilleristische Spezialität bildet, sehr umfangreich geworden ist.

17) Ueber die hierbei entstehenden Körper vergl. Kap. 9, Anm. 31.

18) A. Scott bestimmte (1887) in einem vorher mit Stickstoff gefüllten Platingefässe, das er in einem besonderen Ofen erhitzte, die Dampfdichte vieler Verbindungen der Alkalimetalle; aber seine wichtigen Untersuchungen sind noch nicht genügend ausführlich beschrieben und auch nicht allgemeiner bekannt geworden. Die folgende Zusammenstellung enthält die von Scott bestimmten Dampfdichten, die auf Wasserstoff = 1 bezogen sind:

Na	12,75	(12,5)	KJ	92	(84)
K	19	(19,5)	RbCl	70	(60)
CsCl	89,5	(84,2)	CsJ	133	(130)
$FeCl^3$	68		AgCl	80	(71,7).

In den Klammern sind die theoretischen Dichten beigefügt, die nach dem Avogadro-Gerhardt'schen Gesetz den angegebenen Formeln entsprechen. Bei $FeCl^3$ ist die entsprechende Zahl nicht angegeben, weil unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen sich dieses Chlorid wahrscheinlich theilweise zersetzt. Wäre dies nicht der Fall, so müsste der Formel $FeCl^3$ die Dichte 81 entsprechen; wenn die Zersetsung $Fe^2Cl^6 = 2FeCl^2 + Cl^2$ vollständig wäre, so müsste die Dichte 54 sein. Das Salz AgCl wird aller Wahrscheinlichkeit nach durch Platin zersetzt. Die meisten der von Scott gegebenen Zahlen stimmen so gut mit den theoretischen überein, dass eine grössere Uebereinstimmung nicht erwartet werden könnte.

19) Bei den Metalloiden sind die Molekeln komplizirter, z. B. H^2, O^3, Cl^2 u. s. w. Die Molekel des Arsens, das seinem Aussehen nach an die Metalle erinnert, seinen chemischen Eigenschaften nach aber sich den Metalloiden nähert, besteht aus 4 Atomen As^4. Ueber die Dampfdichte des Jods vergl. Kap. 7, Seite 346.

20) Da K ein grösseres Atomgewicht besitzt als Na, so ist Volum der Molekel oder der Quotient aus dem Molekulargewicht in das spezifische Gewicht bei den Kaliumverbindungen grösser, als bei den Verbindungen des Natriums, denn der Zähler

Wasser wird durch das Kalium bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht zersetzt; hierbei werden auf die dem Atomgewicht des Kaliums entsprechende Menge 45 Taus. W. E. entwickelt. Diese Wärme genügt, um den sich ausscheidenden Wasserstoff zu entzünden, dessen Flamme durch die Kaliumpartikelchen violett gefärbt wird [21]).

Auch im Verhalten zu Wasserstoff und Sauerstoff sind Kalium und Natrium sich sehr ähnlich. Mit Wasserstoff bildet Kalium (zwischen 200° und 411°) Wasserstoffkalium K^2H und mit Sauerstoff: das Suboxyd K^4O, das Oxyd K^2O und das Hyperoxyd KO^2; letzteres enthält also mehr Sauerstoff, als das Natriumhyperoxyd Es ist jedoch wahrscheinlich, dass beim Verbrennen von Kalium auch ein Hyperoxyd von der Zusammensetzung KO entsteht. Quecksilber löst das Kalium ebenso wie Natrium [22]). Ueberhaupt stehen die beiden Metalle—Kalium und Natrium einander ebenso nahe, wie die Halogene Chlor und Brom, oder besser wie Fluor und Chlor, da das Atomgewicht des Na = 23 das des F = 19 um dieselbe Grösse übertrifft, wie das Atomgewicht des K = 39, das des Cl = 35,5.

Die Aehnlichkeit zwischen *Kalium* und *Natrium* ist so gross, dass von ihren *Verbindungen* nur wenige salzförmige leicht von einander *unterschieden* werden können. Zu diesen gehört z. B. das saure weinsaure Kalium $C^4H^5KO^6$ (Cremor tartari), das sich durch seine geringe Löslichkeit in Wasser, besonders aber in Alkohol und einer

---

und Nenner des Bruches, der das Volum ergibt, nehmen zu. Zur Vergleichung seien die Volume der folgenden, einander entsprechenden Verbindungen angeführt:

Na 24	NaHO 18	NaCl 28	$NaNO^3$ 37	Na^2SO^4 54.
K 45	KHO 27	KCl 39	KNO^3 48	K^2SO^4 66.

21) Beim Zersetzen des Wassers durch Kalium muss man vorsichtiger sein, als bei den gleichen Versuchen mit Natrium (vergl. Kap. 2, Anm. 8).

Beim Glühen zersetzt das Kalium CO^2 und CO, denen es Sauerstoff entzieht, wobei Kohle ausgeschieden wird die ihrerseits dem entstehenden Kaliumoxyd Sauerstoff entzieht. Auf dieser Einwirkung beruht die Darstellung des Kaliums beim Glühen von Pottasche mit Kohle. Die Reaktion $K^2O + C = K^2 + CO$ gehört daher zu den umkehrbaren. Vergleicht man aber die Wärmetönungen, welche bei der Bildung dieser Verbindungen beobachtet werden, so lässt sich das Eintreten der letzteren Reaktion nicht erwarten, denn die Kohle entwickelt bei ihrer Vereinigung mit Sauerstoff zu CO nur 30 Taus. W. E. (vgl. Kap. 9, Anm 25), während bei der Bildung von K^2O aus Kalium und Sauerstoff gegen 100 Taus. W. E. entwickelt werden. Die Wärmeentwickelung bei der Bildung von FeO aus Eisen beträgt gegen 70 Taus. W. E. Offenbar findet bei der Zersetzung des Kaliumoxyds durch Kohle eine bedeutende Absorption von Wärme statt und bei der umgekehrten Reaktion, die jedoch schwieriger vor sich geht, eine Entwickelung von Wärme. Es ist dies wieder ein Beispiel, das auf die Unmöglichkeit hinweist, nach thermischen Daten über die Richtung einer Reaktion zu urtheilen.

22) Das bestimmte, krystallinische Amalgam des Kaliums enthält im Vergleich zu dem des Natriums die doppelte Menge an Quecksilber KHg^2 (wie auch das Kaliumhyperoxyd doppelt so viel Sauerstoff als das Natriumhyperoxyd enthält), vergl. Kap. 12 Anm. 39.

Weinsäurelösung auszeichnet, während das entsprechende Natriumsalz leicht löslich ist. Setzt man zu der Lösung eines Kaliumsalzes Weinsäure im Ueberschusse zu, so erhält man in den meisten Fällen einen Niederschlag des schwer löslichen, sauren weinsauren Kaliums, was bei den Natriumsalzen nicht der Fall ist. Noch deutlicher tritt der Unterschied in der Löslichkeit der Chloroplatinate des Kaliums und Natriums hervor. Die Chlormetalle KCl und NaCl bilden nämlich, wenn sie in Lösung mit Platinchlorid $PtCl^4$ zusammengebracht werden, leicht die Doppelsalze (Chloroplatinate) K^2PtCl^6 und Na^2PtCl^6, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser, besonders aber in einem Gemisch von Alkohol mit Aether auszeichnen. Das Natriumsalz ist löslich, das Kaliumsalz fast unlöslich oder kaum löslich. Die Reaktion mit Platinchlorid wird daher häufig zur Trennung des Kaliums vom Natrium benutzt. (Genaueres findet man in den Lehrbüchern der analytischen Chemie). Ausser den Chloroplatinaten gibt es nur noch wenige Salze, durch welche das Kalium und Natrium sich trennen und deutlich unterscheiden lassen. Die Aehnlichkeit dieser beiden Metalle ist wohl eine sehr weit gehende, abes es lässt sich doch die geringste Menge des einen derselben, die dem anderen beigemengt ist, leicht erkennen, wenn man dazu ihre Fähigkeit, der *Flamme* eine verschiedene *Färbung* zu ertheilen, benutzt. Die Gegenwart von Natriumsalzen erkennt man an einer hellgelben Flammenfärbung; reine Kaliumsalze ertheilen einer farblosen Flamme eine violette Färbung. Diese schwach violette Färbung verschwindet aber bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natriumsalzen, so dass sich das Kalium in Gegenwart von Natrium auf diese Weise nicht entdecken lässt. Die Entdeckung gelingt indessen leicht, wenn das Licht einer durch beide Metalle gefärbten Flamme mit Hilfe eines Prismas zerlegt wird, da die in Gegenwart von Natriumsalzen entstehende gelbe Flammenfärbung durch eine Gruppe von Lichtstrahlen bedingt wird, denen ein bestimmter Brechungsindex zukommt, und zwar von Strahlen, welche dem gelben Theil des Sonnenspektrums vom Brechungsindex der Fraunhofer'schen Linie D (richtiger einer Gruppe von Linien) entsprechen, während eine Kaliumsalze enthaltende Flamme keine gelben, sondern nur rothe

---

Das *Kalium* bildet mit *Natrium Legirungen* in jedem Mengenverhältniss. Die Legirungen, die 1 bis 3 Atome K auf ein Atom Na enthalten, sind dem Quecksilber analoge *Flüssigkeiten*. Joannis fand, dass bei der Zersetzung von Wasser durch die Legirungen: Na^2K, NaK, NaK^2 und NaK^3 die entwickelten Wärmemengen: 44,5; 44,1; 43,8 und 44,4 Tausend W. E. betragen (durch Na 42,6 und K 45,4). Die Bildung der flüssigen Legirung NaK^2 geht unter Entwickelung von Wärme vor sich. Die anderen Legirungen können als Losungen von K und Na in dieser flüssigen Legirung betrachtet werden. Jedenfalls ist die Erniedrigung der Schmelztemperatur dieser Legirungen ebenso augenscheinlich, wie die der zusammengeschmolzenen Mischungen (Legirungen) des Kali- und Natronsalpeters (vergl. Anm. 14).



und violette Strahlen aussendet. Wenn sich in einer Flamme Kaliumsalze befinden, so erhält man daher bei der Zerlegung des Lichtes (der an und für sich farblosen, aber durch das Salz gefärbten Flamme) durch ein Prisma rothe und violette Lichtstreifen, die von einander relativ weit entfernt sind; eine durch Natriumsalze gefärbte Flamme dagegen bedingt das Erscheinen eines gelben Lichtstreifens. Enthält eine Flamme gleichzeitig beide Metalle, so erscheinen auch gleichzeitig die Spektrallinien, die dem Kalium und dem Natrium entsprechen.



Fig. 117. Spektralapparat zur Untersuchung gefärbter Flammen. Das Prisma *E* und der Tisch *D* werden mit einem undurchsichtigen Pappdeckel oder Tuch bedeckt. Durch *G* beobachtet man das Spektrum, welches beim Einführen der zu untersuchenden Substanz (mittelst des Platindrahtes *KJ*) in die Flamme entsteht. *F* wird durch eine Flamme beleuchtet, so dass die Skala durch Reflexion in *G* neben dem Spektrum erscheint. 1/10.

Zur bequemen Untersuchung solcher Flammenfärbungen dienen besondere *Spektralapparate* [23]), welche aus einem das Licht brechenden Prisma E *(Fig. 117)* und drei Röhren bestehen, die auf die

---

23) Zu genauen Messungen und vergleichenden Untersuchungen benutzt man komplizirtere Apparate, die eine stärkere Lichtzerstreuung bewirken und zu diesem Zwecke mit mehreren Prismen versehen sind. So z. B. geht das Licht im Spektroskop von Browning zunächst durch sechs Prismen, wird darauf, nachdem es totale Reflexion erfahren, durch den oberen Theil derselben sechs Prismen nach unten zurückgeführt und gelangt endlich durch abermalige totale Reflexion in das Okularrohr. Bei so bedeutender Lichtzerstreuung kann die relative Lage der Spektrallinien mit Genauigkeit bestimmt werden. Zur absoluten und genauen Messung der Wellenlängen sind Spektralapparate mit Diffraktionsgittern von besonderer Wichtigkeit. Spektralapparate verschiedenster Konstruktion werden zu speziellen Zwecken z. B. zur Untersuchung des Lichtes von Himmelskörpern, zur Beobachtung der Absorptionsspektren von mikroskopischen Präparaten u. s. w. benutzt. Ausführlicheres hierüber findet man in den Lehrbüchern der Physik und in speziellen, die Spektralanalyse behandelnden Schriften. Eines verdienten Rufes geniessen unter diesen letzteren die Werke von Roscoe, Kayser, Vogel und Lecoq de Boisbaudran.

Flächen des Brechungswinkels des Prismas gerichtet sind. An dem vom Prisma abgewendeten Ende des Rohrs A befindet sich ein vertikaler Spalt H zum Durchlassen des zu untersuchenden Lichtes, dessen Strahlen in diesem Rohre (dem Kollimator) eine parallele Richtung erhalten, dann auf das Prisma E gerichtet und in demselben gebrochen und zerstreut werden. Das hierbei entstehende Spektrum beobachtet man durch das Sehrohr B. Das dritte Rohr C enthält (an seinem Ende F) eine auf durchsichtigem Glase horizontal angebrachte Skala, welche besonders beleuchtet wird (mittelst eines Gasbrenners oder einer Kerze, die in der Figur nicht abgebildet sind). Das Bild dieser Skala wird von der Fläche des Prismas, vor welcher sich das Sehrohr B befindet, in der Weise reflektirt, dass es zugleich mit dem Spektrum der zu untersuchenden Lichtquelle durch das Sehrohr beobachtet werden kann. Lässt man durch den Spalt des Rohres A das Sonnenlicht eindringen, so wird dem durch die Oeffnung G in das Sehrohr schauenden Beobachter das Sonnenspektrum mit den dunkeln Fraunhofer'schen Linien erscheinen (wenn der Spalt eng genug und der Apparat richtig eingestellt ist [24]). Kleinere Spektralapparate sind gewöhnlich in der Weise eingestellt, dass man rechts den violetten und links den rothen Theil des Spektrums erblickt und die Fraunhofer'sche Linie D (des gelben Theils des Spektrums) am 50-ten Theilstriche des Skala erscheint [25]). Wird in solchem Apparate das Licht, welches ein glühender fester Körper ausstrahlt, z. B. das Drummond'sche Kalklicht, beobachtet, so sind alle Farben des Sonnenspektrums, nicht aber die Fraunhofer'schen Linien zu sehen. Stellt man dagegen vor den Spalt H des Spektralapparates eine nicht leuchtende Flamme, die an und für sich kein sichtbares Spektrum gibt (eine Gasflamme oder die blasse Flamme von Wasserstoffgas, das man

24) Jeder spektroskopischen Beobachtung muss offenbar ein genaues Einstellen aller Theile des Apparates vorausgehen, damit das in demselben erhaltene Bild möglichst deutlich sei. Einzelheiten über die praktische Handhabung der Spektralapparate sind gleichfalls in speziellen Werken zu suchen. Hier müssen wir einige Vertrautheit des Lesers mit den wichtigsten physikalischen Daten über Lichtbrechung, Lichtzerstreuung, Diffraktion voraussetzen, sowie die Kenntniss der Theorie des Lichtes, welche es erlaubt die Wellenlängen bestimmter Lichtstrahlen in absolutem Maasse auszudrücken, auf Grund von Beobachtungen mit Hilfe von Diffraktionsgittern, bei denen die Entfernungen zwischen den Theilstrichen sich leicht in Theilen eines Millimeters bestimmen lassen.

25) Was die Dimensionen der Skala anbetrifft, so ist zu bemerken, dass gewöhnlich das Spektrum von Null (wo das rothe Licht anfängt) bis zum 170-sten Theilstriche (wo das Ende des sichtbaren violetten Theiles liegt) reicht und dass die äusserste breite Fraunhofer'sche Linie A im rothen Theile dem 17-ten Theilstriche, die im Anfang des blauen, nahe am grünen Theile liegende Linie F dem 90-ten und die Linie G, welche noch deutlich am Anfange des violetten Theiles sichtbar ist, dem 127-ten Theilstriche der Skala entspricht.



aus einer Platinspitze ausströmen lässt), und bringt man in dieselbe ein Metallsalz, so erhält man ein wesentlich anderes Bild. Wird z. B. in die Flamme des Gasbrenners N ein am Stativ ML befestigter Platindraht, an dessen Ende Chlornatrium angeschmolzen ist, eingeführt, so färbt sich die Flamme gelb und im Spektralapparate erscheint eine helle gelbe Linie, welche mit dem 50-ten Theilstriche der gleichzeitig sichtbaren Skala zusammenfällt. Im Natriumspektrum treten weder gelbe Strahlen anderer Brechungsindices, noch überhaupt Strahlen anderer Farben neben dieser Linie auf; das Spektrum der Natriumverbindungen besteht also aus gelben Strahlen derselben Brechbarkeit, wie die (schwarze) Fraunhofer'sche Linie D des Sonnenspektrums. Wird anstatt des Natriumsalzes in die Flamme ein Kaliumsalz gebracht, so erscheinen im Spektrum zwei Linien, eine rothe in der Nähe der Fraunhofer'schen Linie A und eine violette, die aber beide eine bedeutend geringere Helligkeit besitzen, als die Natriumlinie. Ausserdem beobachtet man in den mittleren Theilen der Skala ein schwaches, fast ununterbrochenes Spektrum. Bringt man nun das Gemisch eines Natrium- und Kaliumsalzes in die Flamme, so erhält man gleichzeitig drei Linien: die rothe und schwach violette des Kaliums und die gelbe des Natriums. Somit lässt sich mit Hilfe des soeben beschriebenen Apparates das Verhältniss der Spektren der Metalle zu bestimmten Theilen des Sonnenspektrums genau feststellen. Die hierbei in Betracht kommenden Theile dieses letzteren sind die dunklen, sogen. Fraunhofer'schen Linien, d. h. die Theile des Spektrums, wo Lichtstrahlen bestimmter Brechbarkeit fehlen. Die von Fraunhofer, Brewster, Foucault, Angström, Bunsen, Kirchhoff, Cornu, Lockyer, Dewar u. a. angestellten sorgfältigen Beobachtungen haben gezeigt, dass **die Spektren einiger Metalle mit gewissen Fraunhofer'schen Linien genau übereinstimmen.** So z. B. entspricht, wie wir sahen, die Natriumlinie genau der Fraunhofer'schen Linie D. Diese Uebereinstimmung, die auch bei vielen anderen Metallspektren beobachtet wird, ist eine vollkommen genaue (nicht nur annähernde) und kann daher nicht zufällig sein. In der That, wendet man einen Spektralapparat mit einer grossen Anzahl von Prismen und von bedeutender Vergrösserungsfähigkeit an, so zeigt sich, dass die dunkle Linie D des Sonnenspektrums aus einem ganzen System von feineren und dickeren (schärferen und intensiveren), in bestimmter Ordnung neben einander liegenden dunklen Linien besteht [26]). In derselben Ordnung erscheinen auch die

---

26) Die zwei intensivsten Linien des Natriums (D) besitzen die Wellenlängen von 0,0005895 und 0,0005889 Millimetern; ausserdem sind auch schwächere Linien sichtbar, deren Wellenlängen, nach Liveing und Dewar, in Millionsteln Millimeter folgende sind: 588,7 und 587,1; 616,0 und 615,4; 515,5 und 515,2; 498,3 und 498,2



hellen Linien, in welche die gelbe Natriumlinie bei Anwendung eines solchen Apparates zerlegt wird. Jeder einzelnen hellen Linie des Natriumspektrums entspricht genau eine dunkle Linie des Sonnenspektrums. Dass wir in den einfachen Spektralapparaten, wie sie gewöhnlich bei chemischen Untersuchungen angewandt werden, anstatt eines Liniensystems eine einzige gelbe Linie im Natriumspektrum sehen, erklärt sich einfach durch die geringe Lichtzerstreuung im Prisma dieser Apparate und die Grösse des Spalts ihres Objectivs.

Dieses genaue Zusammenfallen der hellen Linien des Natriums mit den entsprechenden dunklen Linien des Sonnenspektrums kann, wie gesagt, nicht zufällig sein. Eine weitere Bestätigung ergibt sich daraus, dass die hellen Linien anderer Metalle ebenfalls mit bestimmten dunklen Linien des Sonnenspektrums sich decken. So z. B. geben die Funken, welche zwischen den eisernen Elektroden einer Ruhmkorff'schen Spirale überspringen, 450 deutlich sichtbare, das Eisen charakterisirende Linien. Alle diese hellen Linien, die das Spektrum des Eisens bilden, treten, wie Kirchhoff gezeigt hat, im Sonnenspektrum als dunkle Fraunhofer'sche Linien auf, die genau an denselben Stellen sich befinden, wie die hellen Linien im Eisenspektrum, ganz ebenso wie die Natriumlinien als Fraunhofer'sche Linie D im Sonnenspektrum auftreten. Zahlreiche Beobachter haben auf diese Weise das Sonnenspektrum und die Spektren verschiedener Metalle parallelen Untersuchungen unterworfen und in dem ersteren Linien gefunden, die nicht nur den Linien des Natriums und des Eisens, sondern auch vieler anderen Metalle genau entsprechen [27]). Die Spektra solcher Elemente, wie Wasserstoff. Sauerstoff, Stickstoff und and. Gase, können in Geissler'schen Röhren beobachtet werden, d. h. in Glasröhren, welche mit dem betreffenden Gase in verdünntem Zustande gefüllt sind und durch welche man eine Ruhmkorff'sche Spirale sich

---

u. s. w. Wie zwischen den hier paarweise zusammengestellten Linien, so suchen viele Forscher auch bei anderen Elementen eine einfache Gesetzmässigkeit in dem Verhältniss der Wellenlängen aufzufinden.

27) Die genauesten hierauf bezüglichen Bestimmungen wurden an Spektren, welche durch Diffraktion entstehen, angestellt. In solchen Spektren hängt die Lage der dunklen und hellen Linien weder von dem Brechungsindex des Materials, aus welchem das Prisma besteht, noch von der Lichtzerstreuung im Apparate ab. Die beste, d. h. allgemeinste und genaueste Methode, die Resultate solcher Beobachtungen auszudrücken, besteht darin, dass man die Wellenlängen, welche den Strahlen bestimmter Brechbarkeit entsprechen, bestimmt. Diese Wellenlängen werden in **Millionsteln Millimeter** angegeben; die Zehn Millionstel sind schon zweifelhaft und liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Zur Orientirung geben wir zunächst die Wellenlängen an, welche den wichtigsten Fraunhofer'schen Linien und den einzelnen Farben des Spektrums entsprechen.



entladen lässt. Der Wasserstoff gibt ein Spektrum, das aus drei Linien besteht: einer rothen, welche der Fraunhofer'schen Linie D, einer grünen, welche F, und einer violetten, welche einer der zwischen G und H liegenden Linien entspricht. Von diesen Strahlen ist der rothe am hellsten; daher scheint uns auch das Licht von Wasserstoffgas, bei der elektrischen Entladung durch ein mit demselben gefülltes Geissler'sches Rohr, röthlich zu sein.

Die Uebereinstimmung der Fraunhofer'schen Linien mit den Spektren der Metalle hängt von der Erscheinung der sogen.

Fraunhofer'sche Linie . .	A	B	C	D
Wellenlänge	761,0	687,5	656,6	589,5 — 588,9
Farbe.		roth		orange

Fraunhofer'sche Linie . .	E	b	F	G	H
Wellenlänge	527,3	518,7	486,5	431,0	397,2
Farbe.	gelb	grün	hellblau		violett.

In der nachfolgenden Tabelle sind für einige **einfache Körper die Wellenlängen** ihrer Lichtstrahlen, natürlich bei weitem nicht alle, sondern nur die der längsten und hellsten Linien (s. unten) zusammengestellt. Mit Fettdruck sind die Wellenlängen der intensivsten unter den deutlich sichtbaren und in der Flamme eines Gasbrenners. in Geisslerschen Röhren oder mittelst elektrischer Entladung leicht erhältlichen Linien bezeichnet. Diese Linien gehören den einfachen Körpern, und zwar im glühenden oder verdünnten gasförmigen Zustande, was nicht zu übersehen ist, da die Spektren mit der Temperatur und dem Drucke unter Umständen sich wesentlich verändern Zusammengesetzte Körper geben andere Spektrallinien (s. weiter unten), doch werden sie in vielen Fällen durch die Flamme oder die elektrische Entladung zersetzt.

H^2.				656,2							486,1				434					
Li.			670,6		610						497		460,3							
Na.						589,5	588,9													
K.	770	766				(583	578		535	532)									404	
Rb.	780				629,6												420			
Cs.					622	600							459	456						
Ag.							546,4		520,8								421			
Cu.						578	570	522	515	511										
Fe.				640		(561	544	537	532	521	496	489		441	430	427		407	404)	
Mn.					602	601	551	534			482	471					424	403)		
Hg.					615	579	577	546							436				404	
Cd.				643,8				537,7	533,6	508,5		479,9	467,7							
Zn.				636						492	481	472	468							
Mg.									518	516		471		448					(384	383)
Ca.			646	644		612		559						445	442		423		397	393
Sr.				641	606			548	524				460			430	421		408	
Ba.				649,7	614		533,5	549			493,8		455					413		
Al.				624	623		572	570					466						396	3 94
Ga.																	417		403	
Jn.					619				525				451						410	
Tl.								549	535		489									
Sn.				645		(580	556)						452							
Pb.						605,7	560,7	554,7	537										406	
J^2.					621	613	(579	560	545	506)				445			421			
Br^2.				636				(544	523)	517	479	(470	462)	454	437					
Cl^2.							(546	539	528	519	494	480			436	431)				
O^2.					615			543	533	516	(495	494	470	465	447	432)				
N^2.			662	(632	620	585	574	544	535	527	516)		457	442	(436	426)			409	

Umkehrung des Spektrums ab. Diese Erscheinung besteht, wie weiter gezeigt werden soll, darin, dass unter bestimmten Bedingungen, anstatt des hellen Spektrums eines Metalles, ein dunkles, aus Fraunhofer'schen Linien bestehendes, hervorgerufen werden kann. Um diese Erscheinung zu erklären, muss man erwägen, dass beim Hindurchgehen des Lichtes durch gewisse durchsichtige Substanzen Strahlen von bestimmter Brechbarkeit zurückgehalten werden, wie dies an gefärbten Lösungen leicht zu ersehen ist. Das Licht, welches durch die gelbe Lösung eines Uransalzes gegangen ist, enthält keine violetten Strahlen; die rothe Lösung der Uebermangansäure hält viele Strahlen im gelben, grünen und blauen

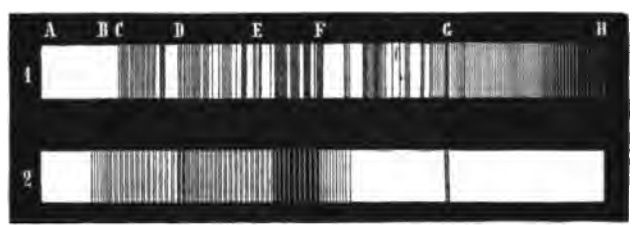


Fig. 118. Absorptionsspektren des Stickstoffdioxydes (1) und des Joddampfes (2).

Man kann annehmen, dass das *rothe* Licht den Strahlen entspricht, deren Wellenlängen 780 bis 650 beträgt, das *orangefarbene* von 650 bis 590, das *gelbe* von 590 bis 520, das *grüne* von 520 bis 490, das *blaue* von 490 bis 420 und das *violette* von 420 bis 380. Oberhalb 780 sind die Strahlen kaum sichtbar — ultraroth, ebenso wie die unterhalb 380 — ultraviolett.

In der Tabelle sind die Spektrallinien ebenso geordnet, wie sie im Spektrum erscheinen, links die rothen, rechts die violetten. Fett gedruckt sind, wie erwähnt, die Linien, welche so hell und leicht aufzufinden sind, dass man mit Hilfe derselben bequem sowol die Uebereinstimmung der Skalentheilungen mit den Wellenlängen, als auch die Beimengung eines gegebenen Elementes in einem anderen nachweisen kann. Durch Klammern sind die Zahlen derjenigen Linien verbunden, zwischen welchen bei genügender Dispersion im Spektralapparate mehrere andere Linien deutlich zu sehen sind. In den gewöhnlichen in Laboratorien gebräuchlichen Apparaten mit einem Prisma, gehen die Linien, deren Wellenlängen sich nur um 2—3 Millionstel Millimeter unterscheiden, in einander über, selbst bei schärfster Einstellung des Apparates und bei Anwendung einer so hellen Lichtquelle, dass die Beobachtung bei möglichst enger Spaltöffnung ausgeführt werden kann. Ist aber die Weite des Spaltes grösser, so erscheinen selbst Linien, deren Wellenlängen um 20 Millionstel Millimeter differiren, als eine einzige breite Linie. Bei schwacher Beleuchtung (d. h. wenn eine geringe Lichtmenge in den Apparat eindringt), sind nur die *hellsten* Linien deutlich sichtbar. Die *Länge* der Spektrallinien stimmt nicht immer mit ihrer Helligkeit überein. Nach Lockyer wird sie in der Weise bestimmt, dass man die Kohlenelektroden, zwischen denen die Metalldämpfe ins Glühen gebracht werden, nicht parallel dem Spalt, wie dies gewöhnlich zur Erlangung einer grösseren Lichtmenge geschieht, sondern perpendikulär zu demselben aufstellt. Dann erscheinen einige Linien kürzer, andere länger. Gewöhnlich sind, nach Lockyer, Dewar, Cornu, diejenigen Linien am längsten, mit denen sich am leichtesten die *Umkehrung* des Spektrums erzielen lässt. Demnach sind diese Linien auch die charakteristischsten. Nur die längsten und hellsten Linien sind in unserer Tabelle angeführt. Die in der Tabelle gegebenen Linien beziehen sich ferner auf die *leuchtenden* Spektren der *glühenden verdünnten Dämpfe einfacher*

Theile des Spektrums zurück; die Lösungen von Kupfersalzen absorbiren fast alle rothen Strahlen. Manche farblose Lösungen besitzen gleichfalls die Eigenschaft Strahlen bestimmter Brechbarkeit zu absorbiren und geben daher charakteristische **Absorptionsspektren**. So z. B. absorbiren Lösungen von Didymsalzen Lichtstrahlen, welche bestimmten Brechungsindices entsprechen; daher erhält man beim Betrachten des Spektrums dieses Lichtes den Eindruck [28]) von schwarzen Linien, wie in nebenstehender Figur 119 abgebildet ist. Auch viele Dämpfe (J^2) und Gase (NO^2) geben derartige Spektren. Nach dem Hindurchgehen durch eine dicke Schicht von Wasserdampf, Sauerstoff oder Stickstoff gibt das Sonnenlicht ebenfalls eigenthümliche Absorptionsspektren. Daher erscheinen im Sonnenspektrum, insbesondere Morgens und Abends, d. h. wenn die Son-

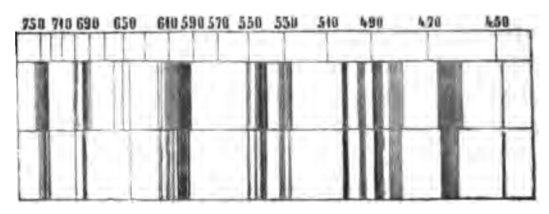


Fig. 119. Absorptionsspektren von Didymsalzen in schwacher und in konzentrirter Lösung (nach Lecoq de Boisbaudran).

Körper. Da aber bei bedeutenden Aenderungen der Temperatur und der Dampfdichte auch die Spektren sich verändern, z. B. schwache Linien deutlicher hervortreten und helle manchmal gänzlich verschwinden, wie besonders aus Ciamician's Untersuchungen der Halogenspektren hervorgeht, so darf den Wellenlängen der hellsten Linien, so lange unsere Beobachtungsmethoden und die Theorie des Gegenstandes weitere Fortschritte nicht gemacht haben, keine besondere theoretische Bedeutung beigelegt werden. Die Helligkeit der Spektrallinien hat zunächst eine Bedeutung nur in praktischer Hinsicht, als wichtiges Hilfsmittel bei unseren gewöhnlichen spektroskopischen Beobachtungen.

28) Die Lichteindrücke sind, wie überhaupt alle unsere Sinneseindrücke, relativer Natur: da wo im Spektrum des Lichtes, welches durch ein absorbirendes Medium hindurchgegangen ist, gewisse Lichtstrahlen zu fehlen scheinen, sind sie möglicherweise im Grunde nur abgeschwächt. Bei den Absorptionsspektren wird dieses direkt sowol durch den Versuch (indem man Lösungen verschiedener Konzentration oder dieselben Lösungen bei verschiedener Dicke der Schichte anwendet), als auch durch spektroskopische Messungen (wie sie in den Lehrbüchern der Physik beschrieben sind, z. B. mittelst des Apparates von Vierordt) bewiesen. Die relative Schärfe der schwarzen Linien in den Absorptionsspektren und der hellen farbigen Linien in den Emissionsspektren leuchtender Dämpfe und Gase, welche dieselben bei der Beobachtung an und für sich so leicht erkenntlich macht, ist bei den Messungen derselben eine Quelle bedeutender Schwierigkeiten, wie dies z. B. auch die Helligkeit gewisser Sterne ist.

Die Methode der Beobachtung von Absorptionsspektren besteht in folgendem: man benutzt eine Lichtquelle, die weisses Licht ausstrahlt und ein kontinuirliches, weder schwarze Linien noch helle Streifen enthaltendes Spektrum gibt, z. B. eine Kerze, eine Lampe u. s. w. Auf diese Lichtquelle richtet man das Spaltrohr des Spektroskopes und erhält dann beim Hineinsehen in das Beobachtungsfernrohr alle Farben des Spektrums. Bringt man nun zwischen die Lichtquelle und den Spalt des Spektroskopes (oder auch im Apparate selbst auf dem von den Lichtstrahlen zurückgelegten Wege) ein absorbirendes durchsichtiges Medium, z. B. eine Lösung

nenstrahlen einen längeren Weg in der Atmosphäre, welche diese Gase enthält, zurückzulegen haben, als um die Mittagszeit, besondere dunkle, sogen. Luftlinien, die Brewster zuerst beobachtete. Offenbar können demnach die Fraunhofer'schen Linien durch die Absorption gewisser Strahlen des Sonnenlichtes auf dem Wege von der Sonne zur Erde ihre Erklärung finden. Dies wurde denn auch durch die von Kirchhoff (1859) über das Verhältniss der Absorptionsspektren zu den Spektren leuchtender, ins Glühen gebrachter Gase ausgeführten Untersuchungen, von denen die ausserordentlichen Erfolge der Spektralanalyse ihren Ausgang nahmen, bewiesen. Es war schon seit Langem beobachtet worden (Fraunhofer, Foucault, Angström). dass das Lichtspektrum der Natriumflamme dieselben zwei Linien enthält, welche im Sonnenspektrum mit dem Buchstab n D bezeichnet werden, hier aber in Form von schwarzen Linien erscheinen, die offenbar einem Absorptionsspektrum angehören. Als nun Kirchhoff abgeschwächtes Sonnenlicht auf den Spalt des Spektroskopes fallen liess, gleichzeitig aber vor demselben eine Natriumflamme aufstellte, so ergab sich ein vollständiges Zusammenfallen dieser Linien, d. h. die hellen Natriumlinien bedeckten genau die Linie D des Sonnenspektrums. Es zeigte sich ferner, dass das kontinuirliche Spektrum des Drummond'schen Kalklichtes eine schwarze D- Linie enthält, wenn sich zwischen der Lichtquelle und dem Spalt des Apparates eine Natriumflamme befindet. Da es also gelungen war, künstlich eine Fraunhofer'sche Linie zu erhalten, so konnte nun kein Zweifel mehr darüber bestehen,

---

oder ein mit Gas gefülltes Rohr, so wird entweder das ganze Spektrum gleichmässig abgeschwächt. oder es erscheinen im hellen Felde des kontinuirlichen Spektrums an bestimmten Stellen Absorptionsstreifen, die je nach der Natur des absorbirenden Mediums verschiedene Breite, Lage, Schärfe der Umrisse und Intensität der Lichtabsorption besitzen Wie die leuchtenden Spektren glühender Gase und Dämpfe, so sind auch die Absorptionsspektren einer grossen Anzahl von Substanzen, in manchen Fällen sehr eingehend untersucht worden. So z. B. das Spektrum der braunen Stickstoffdioxyddämpfe (von Hasselberg in Pulkowo), die Spektren von Farbstoffen, namentlich derjenigen. welche in der orthochromatischen Photographie Anwendung finden (von Eder u. a.), die Spektren des Blutes, des Chlorophylls (des grünen Farbstoffes der Pflanzen) u. ähnl. Substanzen. Es zeigte sich, dass mit Hilfe solcher Spektren geringe Mengen der betreffenden Substanzen, sogar unter dem Mikroskop (Spektralmikroskop) nachgewiesen und die Veränderungen derselben untersucht werden können.

Die Absorptionsspektren, die man schon bei gewöhnlicher Temperatur erhält und den Stoffen in allen Aggregatzuständen eigen sind, bieten ein weites, bisher aber wenig bearbeitetes Feld für die wissenschaftliche Untersuchung dar. Das Studium derselben verspricht eine ausgiebige Ernte an wichtigen Resultaten, sowol für die Theorie der gesammten Spektroskopie, als auch für die Erforschung der Struktur der Stoffe. Bei den Farbstoffen hat sich bereits erwiesen, dass in gewissen Fällen eine gegebene Veränderung der Zusammensetzung und der Struktur nicht nur eine bestimmte Aenderung der Farbe, sondern auch eine Verschiebung der Absorptionsspektren um bestimmte Wellenlängen zur Folge hat.



dass diese Linie im Sonnenspektrum deshalb sichtbar ist, weil das Sonnenlicht irgendwo durch glühende Natriumdämpfe geht. Man war auf diese Weise zu einem neuem Begriffe, dem der **Umkehrung der Spektren** [29]), d. h. der Korrelation zwischen den von einer Substanz unter gegebenen Temperaturbedingungen ausgestrahlten und absorbirten Lichtwellen gelangt. Auf Grund einer eingehenden Analyse dieses Verhältnisses, brachte Kirchhoff dasselbe in einem Gesetze zum Ausdruck, das sich elementar folgendermaassen formuliren lässt: bei einer gegebenen Temperatur ist das Verhältniss zwischen der Intensität des emittirten Lichtes von bestimmter Wellenlänge und der Absorptionsfähigkeit für dasselbe Licht (von gleicher Wellenlänge) eine konstante Grösse [30]). Ebenso wie eine schwarze matte Oberfläche Wärmestrahlen in grosser Menge aussendet und andererseits sie auch in grosser Menge absorbirt, während eine glänzende Metalloberfläche wenige solcher Strahlen aussendet und wenige absorbirt, so strahlt auch eine durch Natrium gelbgefärbte Flamme eine bedeutende Menge gelben Lichtes von bestimmter Brechbarkeit aus und besitzt zugleich die Fähigkeit, grösssere Mengen von Lichtstrahlen derselben Brechbarkeit zu absorbiren. Ueberhaupt werden die Lichtstrahlen, die von einem gegebenen Medium erzeugt werden, von demselben beim Hindurchgehen auch zurückgehalten.

---

29) Um die Umkehrbarkeit der Spektren darzuthun, sind verschiedene Methoden in grosser Anzahl vorgeschlagen worden. Wir erwähnen hier nur die zwei, welche am leichtesten auszuführen sind. Die Methode von Bunsen besteht darin, dass man in einen zur Entwickelung von Wasserstoff dienenden Apparat Kochsalz (dessen Theilchen vom Wasserstoffgas mit fortgerissen werden und seine Flamme gelb färben) bringt und das Gas in zwei Brenner leitet, von denen einer eine breite flache, der andere, mit einer engen Oeffnung versehene, eine kleine Flamme gibt. Das blassere Licht dieser letzteren Flamme erscheint auf der hellen flachen (viel gelbes Natriumlicht aussendenden) Flamme als dunkler Fleck. Nach Ssadowsky wird beim Spektralapparate, der auf eine Lampe (die ein kontinuirliches Spektrum gibt) gerichtet ist, das vordere Rohr A (Fig. 117) abgeschraubt und zwischen dieses und das Prisma eine kochsalzhaltige Weingeistflamme gebracht; beim Hineinsehen in das Okularrohr B erblickt man dann direkt die schwarze Linie des Natriums. Der Versuch gelingt stets, wenn die Lichtstärken beider Lampen in dem richtigen Verhältniss zu einander stehen.

30) Als Absorptionsfähigkeit bezeichnet man das Verhältniss der Intensität des auf einen Körper fallenden Lichtes (von bestimmter Wellenlänge) zu derjenigen des von ihm zurückgehaltenen. Direkte, von Bunsen und Roscoe angestellte Versuche, haben gezeigt, dass dieses Verhältniss für jeden gegebenen Körper ein konstantes ist. Bezeichnen wir dieses Verhältniss für einen gegebenen Körper bei gegebener Temperatur, z. B. für eine durch Natrium gefärbte Flamme, mit A und die Intensität des Lichtes gleicher Wellenlänge, das bei derselben Temperatur von demselben Körper ausgestrahlt wird, mit E, so ist nach Kirchhoff's Gesetz der Quotient A/E eine Konstante, die von der Natur des Körpers unabhängig ist (wol ist aber A von derselben abhängig) und nur durch die Temperatur und die Wellenlänge bestimmt wird. Die Erläuterung und Entwicklung des Kirchhoff'schen Gesetzes findet man in den Lehrbüchern der Physik.

Die hellen Spektrallinien, welche ein gegebenes Metall charakterisiren, können also absorbirt, d. h. in dunkle Linien umgewandelt werden, wenn das betreffende Licht, bei kontinuirlichem Spektrum, durch einen das gegebene Metall enthaltenden Raum hindurchgeht. Dieser Vorgang, der künstlich hervorgerufen werden kann, muss offenbar auch beim Sonnenlichte stattfinden, da das Spektrum desselben schwarze, für gewisse Metalle charakteristische Linien enthält. Die Fraunhofer'schen Linien stellen also ein Absorptionsspektrum dar; sie entstehen infolge der Umkehrung des Spektrums unter der Voraussetzung natürlich, dass die Sonne an und für sich, wie alle bekannten künstlichen Lichtquellen, ein kontinuirliches Spektrum ohne dunkle Linien gibt [31]). Somit wird angenommen, dass die Sonne, infolge ihrer hohen Temperatur, helles Licht ausstrahlt, das ein kontinuirliches Spektrum gibt, und dass dieses Licht, bevor es in unser Auge gelangt, durch einen mit Dämpfen verschiedener Metalle und ihrer Verbindungen gefüllten Raum hindurchgeht. Da nun in der Erdatmosphäre [32]) keine oder nur äusserst wenig Metalldämpfe enthalten sind und auch im Weltraum die Anwesenheit solcher Dämpfe nicht anzunehmen ist, so bleibt nur die Annahme übrig, dass dieselben in der die **Sonne umgebenden Atmosphäre** enthalten sind. Da ferner die Ursache des Sonnenlichts in der hohen Temperatur der Sonne, bei welcher Metalle wie Natrium und sogar Eisen sich aus ihren Verbindungen ausscheiden und in den Dampfzustand übergehen, zu suchen ist, so wird die Existenz einer Metalldämpfe enthaltenden Atmosphäre leicht begreiflich. Wir müssen uns also die Sonne von einer Atmosphäre glühender gas- und dampfförmiger Körper umgeben denken [33]) und unter diesen müssen alle die elementaren Stoffe

---

31) Werden Metalle erhitzt, so fangen sie etwa bei 420° (verschieden je nach der Natur des Metalles) an, Licht auszustrahlen, das aber nur in einem dunklen Raum sichtbar ist. Bei weiterem Erhitzen strahlen sie zunächst rothes, dann gelbes und endlich weisses Licht aus. Komprimirte oder schwere Gase (s. Kap. III. Anm. 44) geben bei starkem Glühen ebenfalls weisses Licht. Endlich ist auch das Licht glühender Flüssigkeiten (z. B. geschmolzenen Stahls oder Platins) weiss, d. h. zusammengesetzt. Dies ist auch leicht erklärlich, da in der dichteren Stoffmasse die Zahl der Zusammenstösse von Molekeln und Atomen so gross ist, dass das ausschliessliche Auftreten von Wellen weniger bestimmter Längen, wie in verdünnten Gasen und Dämpfen, unmöglich ist.

32) Wie schon erwähnt, war es Brewster, der zuerst unter den Fraunhofer'schen Linien die Luftlinien von den Sonnenlinien unterschied. Janssen zeigte, dass im Spektrum der Atmosphäre Linien enthalten sind, die durch Absorption seitens des Wasserdampfes zu Stande kommen. Jegorow, Olszewski, Janssen, Liveing und Dewar bewiesen durch eine Reihe von Versuchen, dass auch der Luftsauerstoff bestimmte Linien im Sonnenspektrum, namentlich die Linie A, hervorruft.

33) Aehnlich unseren vulkanischen Ausbrüchen, nur in unvergleichlich grossartigerem Maasstabe, finden Eruptionen auch auf der Sonne statt und bilden eine durchaus nicht seltene Erscheinung. Sie erscheinen für den Beobachter auf der Erde

sich befinden, deren umgekehrte Spektren mit der einen oder anderen der Fraunhofer'schen Linien zusammenfallen, also: Natrium, Eisen, Wasserstoff, Lithium, Calcium, Magnesium u. s. w. Auf diese Weise besitzen wir in den optischen Untersuchungen ein Mittel, um die Zusammensetzung der uns unzugänglichen Himmelskörper zu erforschen. Seit Kirchhoffs Arbeiten sind in dieser Hinsicht viele neuen Resultate errungen worden und es ist gelungen an den Spektren der Himmelskörper sowol Erscheinungen, welche auf den letzteren vor sich gehen, zu beobachten [34], also auch die Existenz einiger der uns auf der Erde genau bekannten Elemente auf denselben nachzuweisen [35]. Die Ergebnisse dieser Forschungen

als Protuberanzen, die in Form von schwach leuchtenden Dampfmassen an dem Rande der Sonnenscheibe bei totalen Sonnenfinsternissen sichtbar werden. Diese Protuberanzen können jetzt mit Hilfe von Spektralapparaten, nach einer von Lockyer angegebenen Methode, jederzeit beobachtet werden; sie enthalten leuchtende (helle Streifen gebende) Dämpfe verschiedener einfacher Körper, namentlich Wasserstoff.

34) Das hervorragende Interesse und die umfassende Natur der astrophysikalischen Untersuchungen der Sonne, der Kometen, der Fixsterne, der Nebelflecke u. s. w. machen dieses neue Gebiet der Naturforschung zu einem der wichtigsten; näheres hierüber muss indessen in Spezialwerken nachgelesen werden. Bei dieser Gelegenheit kann ich jedoch nicht umhin, den Leser vor den übereilten Schlüssen zu warnen, welche von Vielen bei ungenügender Vertrautheit mit dem Gegenstande gemacht werden. Wie der Astronom leicht in Irrthümer verfällt, wenn er aus den beobachteten Spektren der Himmelskörper Schlüsse über die Zusammensetzung der einfachen Körper zieht, so kann auch der Chemiker leicht fehlgehen, wenn er nur auf Grund spektroskopischer Beobachtungen die Natur der Himmelserscheinungen beurtheilt.

Seit Zöllner's Untersuchungen sind die *Verschiebungen* der Spektrallinien zu den wichtigsten Daten der Astrophysik geworden. Wie die Höhe eines musikalischen Tones bei Annäherung des tönenden Gegenstandes zum Ohre oder bei Entfernung von demselben sich verändert, so ändert sich auch die Höhe des Lichttones oder die Länge der Lichtwelle eines leuchtenden Dampfes, wenn sich die Entfernung zwischen demselben und der Erde, von der aus wir ihn beobachten, zu- oder abnimmt. Diese Veränderung wird im Spektrum als Verschiebung der Linien sichtbar. Die auf der Sonne stattfindenden Eruptionen geben sogar gebrochene Spektrallinien, da die mit grosser Geschwindigkeit sich bewegenden Dampf- und Gasmassen, bald sich in der Richtung zum Auge des Beobachters fortbewegen, bald zurück zum Sonnenkerne strömen. Da die Erde sich mit dem Sonnensystem zwischen den Fixsternen bewegt, so kann nach der Verschiebung der Spektrallinien im Lichte dieser letzteren die Richtung und Geschwindigkeit der Bewegung der Sonne im Weltraum bestimmt werden.

Die Veränderungen, die im Sonnenkern und in der Sonnenatmosphäre vor sich gehen, werden gegenwärtig mit Hilfe des Spektroskopes erforscht. Solche Untersuchungen werden auf zahlreichen speziell zu diesem Zweck eingerichteten astrophysikalischen Observatorien systematisch ausgeführt.

35) Auf Grund der spektroskopischen Untersuchungen muss die Existenz einer grossen Anzahl der in der Chemie bekannten Elemente auf der Sonne und den Gestirnen angenommen werden. Ein reichhaltiges Material ist in dieser Hinsicht von Huggins, Secchi u. and. gesammelt worden. Abgesehen von den auf der Erde bekannten Elementen, wird auf der Sonne die Existenz eines besonderen Elementes, des

führen zu dem Schluss, dass im Weltall die einfachen Stoffe überalle dieselben sind, wie auf der Erde, und dass selbst bei der hohen Hitze, die auf der Sonne herrscht, eine Zerstörung oder Veränderung dieser Stoffe, die wir als die Elemente der Chemie ansehen, nicht stattfindet. Eine hohe Temperatur ist aber eine der Bedingungen, unter welchen zusammengesetzte Körper am leichtesten zersetzt werden. Wenn also das Natrium und die anderen ihm ähnlichen Elemente zusammengesetzt wären, so müssten sie, aller Wahrscheinlichkeit nach, bei der Sonnentemperatur in ihre Bestandtheile zerfallen. Diese Annahme ist schon aus dem Grunde

---

Helium's angenommen. Dieses Element ist durch eine im Spektrum der Protuberanzen und der Sonnenflecken sehr deutlich sichtbare Linie charakterisirt (nahe bei D, mit einer Wellenlänge von 587,5), die keinem der bekannten Elemente zugehört und nicht als schwarze Linie, durch Umkehrung des Spektrums, hervorgerufen werden kann. Diese Annahme ist möglicherweise richtig, d. h. es wird vielleicht ein einfacher Körper entdeckt werden, dem das Spektrum des Helium's angehört; es könnte sich aber auch erweisen, dass eines der bekannten Elemente unter gewissen Bedingungen die Heliumlinie gibt, denn die Helligkeit und die Lage der sichtbaren Spektrallinien verändert sich bekanntlich mit der Temperatur, dem Druck und der Natur der Verbindung des betreffenden Elementes. So z. B. konnte Lockyer am äussersten Ende des Calciumspektrums bei relativ niedrigen Temperaturen nur die Linie 423 beobachten, während bei erhohter Temperatur die Linien 397 und 393 sichtbar wurden und bei noch weiterer Temperaturerhöhung die ersterwähnte Linie 423 gänzlich verschwand.

Lockyer (in England), dem die Spektroskopie zahlreiche wichtige Beobachtungen verdankt, gelangte zu der Ansicht, dass bei der auf der Sonne herrschenden Temperatur unsere elementaren Körper zersetzt werden, das Eisen z. B. unter Bildung zweier neuen Elemente, von denen jedes ein eigenthümliches Spektrum gibt. Zu dieser Annahme führte ihn die Beobachtung, dass in verschiedenen Theilen der Sonne (den Flecken, Protuberanzen u. s. w.) die einzelnen Spektrallinien des Eisens ungleiche Intensität besitzen und ferner dass in den Sonnenflecken eine *Verschiebung* (Anm. 34) gewisser Linien dieses Metalles beobachtet wird, während gleichzeitig andere Linien des Eisenspektrums unverändert bleiben, was, nach Lockyer, davon abhängt, dass das eine Zersetzungsprodukt des Eisens sich in Bewegung befindet, während der andere Bestandtheil in den unteren Schichten der Sonnenatmosphäre verbleibt. Diese Erscheinungen glaubt aber Kleiber dadurch erklären zu können, dass das sichtbare Sonnenspektrum durch die Zusammensetzung der Sonnenatmosphäre in ihrer ganzen Mächtigkeit bedingt wird, dass die verschiedenen Schichten der Sonnenatmosphäre nicht gleichmässig bewegt sind und endlich dass für Spektrallinien verschiedener Wellenlänge die Konstante des Kirchhoff'schen Gesetzes nicht dieselbe ist. Wenn also die Dicke der Schichte eines glühenden Dampfes, sein Druck und seine Temperatur in dem Versuche, den wir auf der Erdoberfläche ausführen, und in einer gegebenen Schichte der Sonnenatmosphäre nicht die nämlichen sind, so genügt dies schon, um eine merkliche Verschiedenheit in der Intensität der einzelnen Streifen im Spektrum eines und desselben elementaren Körpers hervorzurufen. In Bezug auf die Beobachtung, dass nur *ein Theil* der Linien des Eisenspektrums verschoben erscheint, hatten schon Liveing und Dewar bemerkt, dass es nur die langen (Anm. 27), in den am stärksten verdünnten Dämpfen auftretenden Linien sind, die Verschiebung erleiden. Kleiber seinerseits weist noch auf die folgenden zwei Thatsachen hin: erstens wird, wie Lockyer selbst angibt, zuweilen eine und dieselbe Linie im Sonnenspektrum bald

berechtigt, dass die Spektra, welche wir unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen beobachten, häufig den Metallen selbst und nicht den ursprünglich genommenen Verbindungen derselben gehören, infolge der Zersetzung derselben durch die Flamme. Wird Kochsalz in die Flamme eines Gasbrenners gebracht, so zerfällt es theilweise, zunächst wahrscheinlich mit Wasser in Chlorwasserstoff und Natriumhydroxyd; letzteres wird zum Theil von den Kohlenstoffverbindungen der Flamme zu metallischem Natrium reduzirt, dessen Dämpfe glühend werden und Licht von bestimmter

---

in verschobener (gebrochener), bald in normaler Lage beobachtet; zweitens, hängt die Lichtintensität der einzelnen Spektrallinien von der verschiedenen Temperatur und Dichte der Schichten der Sonnenatmosphäre ab, so dass infolge der Bewegung der oberen Schichten die durch dieselben bedingten Linien verschoben werden können, während andere Linien, welche den unteren Schichten ihre Entstehung verdanken, unverändert bleiben. Ausserdem muss ich meinerseits bemerken, dass die von Lockyer angenommenen Bestandtheile des Eisens, sich auf der Sonne gleichzeitig neben einander befinden müssen, wenn wir im Sonnenlichte das normale Eisenspektrum beobachten; dann bleibt es aber unerklärlich, wie der eine Bestandtheil des Eisens sich in Bewegung befinden kann, während der andere in Ruhe verharrt. Da ferner das Eisenspektrum in der Sonne sich vollkommen mit demjenigen deckt, das wir in unseren Versuchen, bei relativ niedrigen Temperaturen, im Laboratorium erhalten, so müsste eins von beiden angenommen werden: entweder, dass es zur Zersetzung des Eisens keiner so hohen Temperatur bedarf, wie der auf der Sonne herrschenden,—dann müsste es aber leicht sein, auch auf der Erde die Zersetzbarkeit des Eisens experimentell darzuthun — oder dass die beiden Bestandtheile des Eisens bei ihrer Wiedervereinigung (d. h. bei der Bildung von unzersetztem Eisen) die Lage ihrer Spektrallinien nicht ändern, was aber den Thatsachen widersprechen würde, da bekanntlich (s. weiter unten) bei der Vereinigung von elementaren Körpern ihre Spektren eine Veränderung erleiden. Andere Beobachtungen, die Lockyer zum Beweise der Zersetzbarkeit einiger einfacher Körper anführte, erwiesen sich bei Anwendung von Apparaten mit stärkerer Dispersion als irrig und beruhten auf der Verwechslung von nicht identischen Spektrallinien (Liveing und Dewar). Somit können die Beobachtungen, auf deren Grund Lockyer die Zersetzbarkeit der einfachen Körper annahm und die ihrer Zeit grosses Aufsehen erregten, nicht im Sinne der Lehre von einer einheitlichen Urmaterie (Einl. Anm. 27) ausgelegt werden, ihre Bedeutung liegt aber darin, dass sie zu neuen Untersuchungen auf dem Gebiete der Spektrometrie anregten. Zum Schluss sei noch hervorgehoben: 1) dass die Begriffe des einfachen Körpers und des Elementes in jeder Hinsicht fester stehen, als irgend welche Resultate spektroskopischer Untersuchungen; 2) dass die relativ neue Theorie der Spektren einfacher Körper nur ein Ergebniss der chemischen Theorie der einfachen Körper ist; und 3) dass in Bezug auf die spektralen Erscheinungen, mit Ausnahme des Kirchhoff'schen Gesetzes, noch keine Verallgemeinerungen moglich sind, welche es erlauben würden, die Erscheinungen vorauszusehen, während die Lehre von den einfachen Körpern diesen Zustand schon erreicht hat. Erst wenn die Theorie der spektralen Erscheinungen den Grad von Vollkommenheit erreicht haben wird, den die chemischen Theorien schon jetzt besitzen, werden die heutigen Anschauungen möglicherweise bedeutende Veränderungen erleiden und vervollkommnet werden; gegenwärtig befindet sich aber die Spektrometrie im Zustande der Ansammlung von Thatsachenmaterial, sie beherrscht dasselbe noch nicht, da die Unterordnung dieser Thatsachen unter bestimmte Gesetze noch nicht gelungen ist.



Brechbarkeit ausstrahlen. Es wird dies durch folgende Versuche bestätigt. Leitet man in eine durch Natrium leuchtend gemachte Flamme Chlorwasserstoffgas, so verschwindet das Natriumspektrum, da bei Gegenwart eines Ueberschusses an Chlorwasserstoff in der Flamme metallisches Natrium nicht beständig bleiben kann. Dasselbe geschieht auch beim Einführen von Salmiak in die Flamme, da bei dessen Zersetzung in der Hitze Chlorwasserstoff frei wird. Bringt man NaCl (oder auch NaHO oder Na^2CO^3) in ein Porzellanrohr, dessen Enden mit Glasplatten verschlossen sind, und glüht das Rohr, damit das Chlornatrium in Dampf übergehe, so erhält man bei der Untersuchung des ausgestrahlten Lichtes kein Natriumspektrum. Ersetzt man aber das Kochsalz durch metallisches Natrium, so erhält man sowol dessen leuchtendes Spektrum, als auch das Absorptions-Spektrum, je nachdem man das von den glühenden Dämpfen ausgestrahlte Licht oder das durch das Rohr hindurchgehende Licht einer anderen Lichtquelle untersucht. Folglich geben nicht die Verbindungen des Natriums (NaCl oder andere Verbindungen), sondern nur das Natriummetall selbst

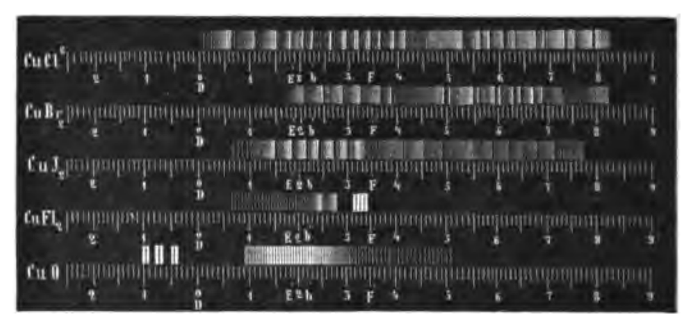


Fig. 120. Leuchtende Spektren von Kupferverbindungen.

das charakteristische Spektrum dieser Stoffe. Dasselbe gilt auch von den anderen, ähnlich dem Natrium sich verhaltenden Elementen. Die Verbindungen des Chlors und anderer Halogene mit Baryum, Calcium, Kupfer u. s. w. geben dagegen selbstständige, von den Spectren der reinen Metalle verschiedene Spektra. Bringt man in eine Flamme Chlorbaryum, so beobachtet man ein gemischtes Spektrum, das zum Theil dem metallischen Baryum, zum Theil dem Chlorbaryum gehört. Wird aber ausser $BaCl^2$ in die Flamme HCl oder NH^4Cl eingeführt, so verschwindet das Spektrum des Metalles und es bleibt nur dasjenige der Chlorverbindung sichtbar, das sich von den Spectren der Fluor-, Brom- und Jodverbindung des Baryums deutlich unterscheidet. Die Spektren verschiedener Verbindungen ein und desselben Elementes, sowie des Elementes selbst im freien Zustande, zeigen einen gewissen Grad von Aehnlichkeit und besitzen einige gemeinsame

Spektrallinien; daneben treten aber auch besondere nur für die einzelnen Verbindungen charakteristische Eigenthümlichkeiten im Spektrum auf. Selbstständige Spektren werden besonders leicht bei vielen Kupferverbindungen beobachtet. Ueberhaupt geben einige zusammengesetzte Körper, welche bei hohen Temperaturen beständig bleiben und leuchtend werden, selbständige Spektren; sie sind aber in der Mehrzahl der Fälle aus nicht scharfen hellen Linien und ganzen Streifen (Bandenspektra) zusammengesetzt, während einfache metallische Stoffe meist nur wenige scharf begrenzte Spektrallinien geben [36]). Nichts berechtigt zu der Annahme, dass das Spektrum einer Verbindung direkt die Summe der Spektren seiner

36) Die spektralen Untersuchungen werden noch dadurch erschwert, dass ein und derselbe Stoff bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Spektren gibt, wie dies z. B. besonders deutlich an den Gasen zum Vorschein kommt, deren Spektren bei elektrischen Entladungen in Geissler'schen Röhren beobachtet werden. Plücker, Wüllner, Schuster u. a. haben nachgewiesen, dass bei niederen Temperaturen und geringem Druck das Spektrum des Jods, des Schwefels, des Stickstoffs, des Sauerstoffs u. s. w. sich wesentlich von dem Spektrum derselben Elemente bei hohen Temperaturen und bedeutendem Druck unterscheidet. Dies kann entweder davon abhängen, dass mit der Temperatur auch die Molekularstruktur der Elemente sich ändert, analog dem Übergang des Ozons in Sauerstoff, oder aber auch davon, dass bei niedrigen Temperaturen gewisse Lichtstrahlen eine relativ grössere Intensität besitzen, als die Strahlen, welche bei höheren Temperaturen sichtbar werden. Denken wir uns die Gasmolekeln, deren Geschwindigkeit von der Temperatur abhängt, in beständiger Bewegung, so müssen diese Molekeln häufig aneinander stossen und zurückprallen, wodurch sie selbst und der hypothesische Aether in die eigenthümliche Art von Bewegung kommen, die wir als Lichterscheinungen empfinden. Die Erhöhung der Temperatur eines Gases und die Zunahme seiner Dichte müssen die Zusammenstösse seiner Molekeln und demnach auch die durch diese Zusammenstösse bedingten Lichterscheinungen beeinflussen; hierin kann aber auch die Verschiedenheit der Spektren unter den angegebenen Bedingungen ihren Grund haben. Direkte Beobachtungen haben in der That ergeben, dass durch Druck verdichtete Gase, in denen häufigere und verschiedenartige Zusammenstösse der Molekeln erfolgen müssen, komplizirtere Spektren geben, als verdünnte Gase, ja dass zuweilen das Spektrum sogar kontinuirlich wird. Zum Beweise, dass die Spektren je nach den Bedingungen, unter denen sie zu Stande kommen, variiren, sei nur darauf hingewiesen, dass an einem Platindraht angeschmolzenes schwefelsaures Kalium beim Durchschlagen des elektrischen Funkens ein System scharfer Linien von den Wellenlängen 583—578 gibt, während beim Durchschlagen des Funkens durch eine Lösung des Salzes dieses Liniensystem schwach hervortritt und dass Roscoe und Schuster im Absorptionspektrum der grünen Dämpfe des metallischen Kaliums im Roth, Orange und Gelb viele Linien von derselben Intensität beobachteten, wie im soeben erwähnten Systeme.

Um die Spektren von Lösungen zu beobachten, ist es am bequemsten den nebenstehend (Fig. 121) abgebildeten Apparat von Lecoq de Boisbaudran zu benutzen. Derselbe besteht aus einem engen Cylinder C, in welchen (mittelst eines Pfropfens) ein am Ende umgebogenes Kapillarrohr DF mit dem eingeschmolzenen Platindraht Aa (von 0,3 bis 0,5 Millim. Durchmesser) eingestellt wird. Auf das untere aus dem

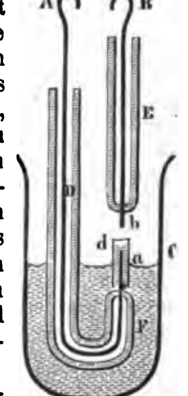


Fig. 121. Apparat zur Beobachtung der Spektren gelöster Substanzen.

Bestandtheile darstelle, vielmehr **besitzt jeder zusammengesetzte Körper**, sofern er durch die Hitze nicht zersetzt wird, **sein eigenes Spektrum**. Dieses wird am besten durch die Absorptionsspektren bestätigt, die ja nichts anderes sind, als umgekehrte Spektren, die aber schon bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet werden können. Wenn also alle die verschiedenen Salze des Na, Li, K ein und dieselben Spektren geben, so erklärt sich dies dadurch, dass in der Flamme die freien Metalle, infolge der Zersetzung ihrer Verbindungen, enthalten sind. **Die spektralen Erscheinungen werden durch die Molekeln, nicht durch die Atome bedingt**, d. h. nicht die Atome, sondern die Molekeln des Natriummetalles rufen die Arten von Schwingungen hervor, die im Spektrum der Natriumsalze zum Ausdruck kommen; wo kein freies metallisches Natrium zugegen ist, kann auch das Spektrum desselben nicht auftreten.

Die **Spektraluntersuchungen** haben nicht nur die Frage über die Zusammensetzung der Himmelskörper (der Sonne, der Fixsterne, der Nebelflecken, der Kometen u. s. w.) der wissenschaftlichen Erforschung zugänglich gemacht, sondern auch eine neue **Methode zur Untersuchung** der auf der Erdoberfläche vorkommenden Stoffe in die Chemie eingeführt. Mit Hilfe dieser Methode hat Bunsen zwei neue Elemente aus der Gruppe der Alkalimetalle und haben andere Forscher nach ihm die Metalle Thallium, Indium und Gallium entdeckt. Das Spektroskop wird ferner auch bei der Untersuchung seltener Metalle, die häufig in Lösungen charakteristische Absorptionsspektren geben, verschiedener Farbstoffe und überhaupt zahlreicher organischer Substanzen u. s. w. benutzt [37]). Was speziell die Analoga

---

Rohre hervorragende Ende (a) dieses Drahtes wird ein enges Kapillarröhrchen d aufgesetzt, das um 1—2 Millimeter über das Ende des Drahtes hinausreicht. Wird in den Cylinder die zu untersuchende Lösung gegossen, so steigt sie im Rohre d, so dass das Ende des Drahtes a von ihr bedeckt wird. Ueber dem Rohre d wird (mittelst des Pfropfens oder an einem Stativ) ein anderes gerades Kappillarrohr E befestigt, in welchem der Platindraht Bb (von 1 Millim: Durchmesser, da ein dünnerer Draht sich stark erhitzen würde) befestigt wird. Wird nun der Draht A mit dem positiven, der Draht B mit dem negativen Pole eines Ruhmkorff'schen Induktionsapparates (umgekehrt würde man das Luftspektrum erhalten) verbunden, so erscheinen zwischen den Enden der Platindrähte a und b rasch auf einander folgende Funken, die man untersuchen kann, indem man den Cylinder vor den Spalt eines Spektralapparates stellt. Entfernt man die Drahtenden von einander, oder ändert man die Richtung des Stromes, die Konzentration der Lösung und andere Bedingungen, so kann man die entsprechenden Aenderungen im Spektrum leicht beobachten.

37) Auf die Bedeutung des Spekroskopes für chemische Untersuchungen hatte Gladstone schon 1856 hingewiesen, aber erst nach den Entdeckungen von Kirchhoff und Bunsen fand das Spektroskop allgemein in die chemischen Laboratorien Eingang. Es ist zu hoffen, dass mit der Zeit die Spektraluntersuchungen gewisse für die theoretische Chemie wichtige Fragen zur Entscheidung bringen werden; bisher sind aber in dieser Richtung nur die ersten Schritte gethan, die zu sicheren Ergebnissen noch nicht geführt haben. So z. B. haben viele Forscher, indem sie die



des Natriums betrifft, so geben alle diese Metalle so leicht flüchtige Salze und besitzen so charakteristische Spektren, dass sie selbst in äussert geringen Mengen auf das leichteste mittelst des Spektroskopes nachgewiesen werden können [38]). So z. B. ruft das **Lithium** eine sehr intensive Rothfärbung der Flamme hervor und gibt im Spektrum eine sehr helle rothe Linie (deren Wellenlänge 670 Millionstel Millimeter beträgt), die es leicht macht die Verbindungen dieses Metalles neben den Verbindungen anderer Alkalimetalle zu entdecken.

Das *Lithium* Li = 9 wird, analog dem Kalium und Natrium, in kieselerdehaltigen Gesteinen ziemlich häufig, aber nur in geringer Menge und gleichsam als Beimengung dieser beiden, in bedeutender Masse auftretenden Alkalimetalle angetroffen. Nur wenige Minerale enthalten mehrere Procente Lithium [39]). Die Lithiumver-

---

Wellenlängen aller Lichtschwingungen verglichen, die von einem gegebenen einfachen Körper erzeugt werden, ein gesetzmässiges Verhältniss derselben zu einander (Obertöne) aufzufinden gesucht. Andere wieder (besonders Hartley und Ciamician) haben beim Vergleiche der Spektren ähnlicher Elemente (z. B. von Cl^2, Br^2 und J^2) eine gewisse Aehnlichkeit (Homologie) derselben konstatiren können. Noch andere endlich (Grünwald) suchen das Verhältniss der Spektren zusammengesetzter Körper zu denen ihrer Bestandtheile zu ermitteln u. s. w. Doch können alle diese Fragen keineswegs als allseitig abgeschlossen erachtet werden, schon in Anbetracht der grossen Anzahl von Spektrallinien, die vielen einfachen Körpern eigen sind (zumal im ultrarothen und ultravioletten Theile des Spektrums), der Unsicherheit in Bezug auf die Existenz von so schwachen Linien, die uns unsichtbar bleiben, und überhaupt der Neuheit aller hier in Betracht kommenden Untersuchungen.

38) Um die ausserordentliche Empfindlichkeit der spektroskopischen Reaktionen darzuthun, genügt es folgende Beobachtung von Bence Jones anzuführen. Wird einem Meerschweinchen die Lösung von 3 Gran eines Lithiumsalzes unter die Haut eingespritzt, so kann schon nach Verlauf vou 4 Minuten das Lithium in der Galle und den Flüssigkeiten des Auges mittelst des Spektroskopes nachgewiesen werden, nach 10 Min. findet man das Lithium schon in allen Körpertheilen des Versuchsthieres.

39) Im Spodumen sind bis zu 6 pCt. Li^2O und im Petalith oder Lithionglimmer gegen 3 pCt. Li^2O enthalten. Der Lithionglimmer, der in einigen Graniten in ziemlich bedeutender Menge vorkommt, wird meistens zur technischen Darstellung von Lithiumpräparaten benutzt von denen einige in der Medizin Verwendung finden und zwar bei der Behandlung von Blasenkrankheiten, zum Auflösen der Blasensteine. Der Lepidolith, der im natürlichen Zustande von Säuren nicht angegriffen wird, lässt sich jedoch nach vorherigem Schmelzen durch starke Salzsäure zersetzen. Nach mehrstündigem Einwirken dieser Säure geht die ganze Kieselerde des Lepidoliths in den unlöslichen Zustand über. während das Lithium als Chlorlithium in der Lösung bleibt. Setzt man nun letzterer zunächst Salpetersäure zu (um Eisenoxyd in Oxydul überzuführen) und dann Soda bis zum Eintreten der alkalischen Reaktion, so gehen Eisenoxyd, Thonerde und Magnesia als unlösliche Hydroxyde oder kohlensaure Salze in den Niederschlag über. Die Chloride der Alkalimetalle: KCl, NaCl und LiCl dagegen bleiben gelöst, da sie durch Soda aus verdünnter Lösung nicht gefällt werden. Zuletzt dampft man ein und versetzt mit starker Sodalösung. Hierbei fällt kohlensaures Lithium aus, das trotz seiner Löslichkeit in Wasser, doch bedeutend weniger löslich ist, als Na^2CO^3; aus konzentrirten Lösungen wird also das Lithium durch Soda als Li^2CO^3 gefällt: $2LiCl + Na^2CO^3 = 2NaCl + Li^2CO^3$. Das dem kohlensauren Natrium in vielen Beziehungen ähnliche

bindungen nähern sich in ihren Eigenschaften den entsprechenden Verbindungen des Kaliums und Natriums; eine Ausnahme bildet das *kohlensaure Lithium*, Li^2CO^3, das wegen seiner geringen Löslichkeit in kaltem Wasser zur Trennung des Li von K und Na benutzt wird. Aus dem kohlensauren Salze lassen sich leicht die anderen Verbindungen des Lithiums darstellen. Das Lithiumhydroxyd LiHO z. B. erhält man, ebenso wie das Aetznatron, durch Einwirken von Kalk auf dieses Salz. In Wasser ist das Lithiumhydroxyd löslich; aus alkoholischer Lösung krystallisirt es in Form von $LiHOH^2O$. Das metallische Lithium bildet sich beim Einwirken des galvanischen Stromes auf geschmolzenes Chlorlithium. Letzteres schmilzt man zu diesem Zwecke in einem gusseisernen Tiegel mit gut schliessendem Deckel und leitet dann durch die geschmolzene Masse den galvanischen Strom einer bedeutenden Anzahl von Elementen, indem man als positiven Pol eine dichte Kohle C (Fig. 122) benutzt, welche mit dem in die eiserne Röhre BB eingesetzten Porzellanrohre P umgeben ist, und als negativen Pol einen Eisendraht, an welchem sich beim Durchgehen des Stromes das geschmolzene Lithium ansetzt. Am positiven Pole scheidet sich Chlor aus. Von Zeit zu Zeit, wenn sich an dem Eisendrahte eine genügende Lithiummenge angesetzt hat, wird derselbe herausgenommen, um das ausgeschiedene Metall abzunehmen. Das Lithium ist unter allen Metallen das leichteste, sein spezifisches Gewicht beträgt 0,59, daher schwimmt es sogar auf Naphta (Erdöl); es schmilzt bei 180°, verflüchtigt sich aber selbst bei Rothgluth nicht. Hinsichtlich seiner gelblichen Färbung erinnert es an Natrium. Bei 200° entzündet sich das Lithium an der Luft und verbrennt mit heller Flamme zu Lithiumoxyd. Wasser zersetzt es, ohne den sich hierbei entwickelnden Wasserstoff zu entzünden. Das charakteristische Kennzeichen der Lithiumverbindungen ist die *rothe Färbung*, die sie einer nicht leuchtenden Flamme ertheilen [40]).

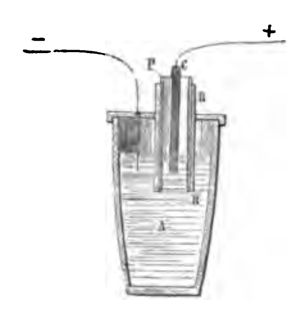


Fig. 122. Darstellung von Lithium durch Einwirken des galvani-Stromes auf geschmolzenes Chlorlithium 1/8

kohlensaure Lithium (Lithiumcarbonat) ist ein in kaltem Wasser wenig lösliches Salz; in siedendem Wasser löst es sich in ziemlich bedeutender Menge. Es bildet durch seine geringe Löslichkeit den Uebergang von den Alkalimetallen zu den anderen Metallen, namentlich zu denen der alkalischen Erden (Magnesium, Baryum), deren kohlensaure Salze wenig löslich sind. Das Lithiumoxyd Li^2O erhält man durch Glühen von Li^2CO^3 mit Kohle. Beim Lösen von Li^2O in Wasser werden (auf eine Molekel) 26 Taus. W. E. entwickelt. Die Wärmeentwicklung bei der Vereinigung von Li^2 und O beträgt 140 Taus. Calorien; sie ist also grösser als bei der Bildung von Na^2O (100 Taus. Cal.) und von K^2O (97 Taus. Cal.), wie Beketow 1887 zeigte.

40) Beim Prüfen auf einen Gehalt an Lithium behandelt man das zu untersu-

Als Bunsen mittelst spektroskopischer Untersuchungen festzustellen suchte, ob in verschiedenen in der Natur vorkommenden Verbindungen, zugleich mit Lithium, Kalium und Natrium, nicht noch andere, unbekannte Metalle vorhanden seien, fand er bald zwei neue Metalle mit selbständigen Spektren. Dieselben wurden nach ihren charakteristischen Linien im Spektrum und der Färbung, die sie der Flamme ertheilen, benannt. Das eine dieser Metalle nannte man *Rubidium*, von rubidius—dunkelroth, da es rothe und violette Linien im Spektrum zeigt, das andere *Cäsium*, da es der Flamme eine himmelblaue Färbung ertheilt und ein Spektrum gibt, das sich durch zwei helle blaue Linien charakterisirt. Beide Metalle finden sich in der Natur als Begleiter von Na, K und Li, aber in sehr geringen Mengen, das Rubidium jedoch öfter als das Cäsium. Die Menge des Rubidium- und Cäsiumoxyds im Lepidolithe beträgt meistens nicht mehr als $^1/_2$ Procent. Das Rubidium ist auch in der Asche verschiedener Pflanzen gefunden worden, im Meerwasser scheint es jedoch nicht als Begleiter von Kalium aufzutreten. Die meisten Mineralwasser weisen gleichfalls einen sehr geringen Gehalt an Rubidium auf. Die Fälle, wo sich Cäsium ohne Rubidium findet, sind selten; in einem Granite von der Insel Elba fand man Cäsium ohne Begleitung von Rubidium. Dieser Granit enthält das sehr seltene Mineral *Pollux*, welches einen bis auf 34 Procent steigenden Gehalt an Cäsiumoxyd aufweist [41]). Mit Hilfe des Spektroskops und unter Benutzung des Umstandes dass

---

chende Material mit einer Säure (wenn Kieselerde-Verbindungen vorliegen mit Flusssäure), erwärmt den Rückstand mit Schwefelsäure, dampft ein, trocknet und zieht mit Alkohol aus, der eine gewisse Quantität schwefelsaures Lithium löst. Lässt man nun die alkoholischen Lösung verbrennen, so erkennt man das Lithium leicht an der tief rothen Flammenfärbung. In zweifelhaften Fällen benutzt man einen Spektralapparat, wobei in Gegenwart von Lithium die charakteristischen rothen Linien desselben auftreten müssen. Das Lithium ist im Jahre 1817 von Arfvedson im Petalith entdeckt worden.

41) Die meisten Metalle werden aus den Lösungen ihrer Salze durch kohlensaures Ammon als kohlensaure Salze gefällt; z. B. Calcium, Eisen u. s. w. Die Alkalimetalle, deren kohlensaure Salze löslich sind, werden nicht gefällt. Man dampft daher die Lösung ein, glüht den Rückstand (um die Ammoniumsalze zu vertreiben) und erhält nun die Salze von Alkalimetallen. Die Trennung derselben von einander wird nach Zusetzen von Salzsäure mit Hilfe einer Platinchlorid-Lösung ausgeführt Die Chloride des Lithiums und Natriums geben mit Platinchlorid in Wasser leicht lösliche Doppelsalze (Chloroplatinate), während die Chloride des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums mit $PtCl^4$ Doppelsalze bilden, die in Wasser sich nur schwer lösen. 100 Theile Wasser lösen bei 0° 0,74 Th. des Kaliumsalzes, aber nur 0,134 Th. des entsprechenden Rubidiumsalzes und 0,024 Th. des Cäsiumsalzes; bei 100° lösen sich 5,13 Th. K^2PtCl^4, 0,634 Th. des Rubidium- und 0,177 Th des Cäsiumsalzes. Es lassen sich also nach dieser Methode Rubidium und Cäsium trennen, jedoch erfordert dieselbe viel Zeit. Leichter gelingt die Trennung auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der kohlensauren Salze des Rubidiums und Cäsiums in Alkohol; Cs^2CO^3 löst sich in Al-

die Doppelsalze von RbCl und CsCl mit Platinchlorid noch weniger löslich in Wasser sind, als das entsprechende Kaliumchloroplatinat K^2PtCl^6, gelang es Bunsen, Rubidium und Cäsium von einander und von Kalium zu trennen. Auch im freien Zustande sind die beiden Metalle erhältlich [42]); das spezifische Gewicht des bei 39° schmelzenden Rubidiums ist 1,52, das des Cäsiums 1,88; letzteres schmilzt bei 27°.

In den Eigenschaften der freien Metalle und der entsprechenden Verbindungen, selbst wenn diese sehr komplizirt sind, zeigen Li, Na, K, Rb und Cs eine nicht zu bestreitende chemische Aehnlichkeit, welche schon daraus zu ersehen ist, dass diese Metalle Wasser zersetzen und dass ihre Hydroxyde RHO und kohlensauren Salze R^2CO^3 sich in Wasser lösen, während die Hydroxyde und kohlensauren Salze fast aller anderen Metalle in Wasser unlöslich sind. Vergleicht man aussserdem noch die einander entsprechenden Salze, z. B. die schwefelsauren und salpetersauren und die Chlormetalle, so ergibt sich zweifellos, dass alle diese Metalle in ihrem chemischen Charakter eine sehr bedeutende Aehnlichkeit mit einander besitzen. Daher bilden sie auch die natürliche Gruppe der *Alkalimetalle*. Die Halogene einerseits und die Alkalimetalle andrerseits sind die Elemente, die ihrem Charakter nach am weitesten auseinander gehen. Alle anderen Elemente sind entweder Metalle,— welche sich bis zu einem gewissen Grade, wenn sie Salze, nicht aber Verbindungen mit den Eigenschaften von Säuren bilden, den Alkalimetallen nähern, jedoch nicht so energisch wie diese wirken,— oder sie sind Nichtmetalle. Die meisten Metalle werden aus ihren Verbindungen durch die Alkalimetalle verdrängt, entwickeln bei ihrer Vereinigung mit den Halogenen weniger Wärme und bilden weniger energische Basen, als die Alkalimetalle. Hierher gehören z. B. die gewöhnlichen Metalle: Silber, Eisen, Kupfer und andere. Die Nichtmetalle sind Elemente, welche ihrem Charakter nach sich den Halogenen nähern, sich ebenso wie diese mit Wasserstoff vereinigen, jedoch nicht zu so energischen Verbindungen wie die Halogenwasserstoffsäuren; ferner treten sie auch mit Metallen in Verbindung ohne jedoch solche salzartige Verbindungen zu bilden,

---

kohol, das kohlensaure Rubidium ist fast ebenso unlöslich, wie das entsprechende Kaliumsalz (die Pottasche). Setterberg benutzte die Alaune dieser Metalle zu ihrer Trennung. Die beste Trennungsmethode jedoch, die von Sharples angegeben ist, beruht darauf, dass aus einem Gemisch von KCl, NaCl, CsCl und RbCl in Gegenwart von KCl durch Zinntetrachlorid das sehr wenig lösliche Doppelsalz des Cäsiums und Zinns gefällt wird

42) Bunsen erhielt das Rubidium durch Destillation des mit Russ vermengten weinsauren Salzes und Beketow (1888) durch Glühen des Hydroxyds mit Aluminium: $2RbOH + Al = RbAlO^3 + H^2 + Rb$. Beim Einwirken auf Wasser entwickelt das Rubidium 94 Taus. W. E. Das Cäsium ist (1882) von Setterberg durch Elektrolyse der geschmolzenem Cyanide des Cäsiums und Baryums dargestellt worden.

wie sie aus den Halogenen entstehen. Es sind also Elemente, in welchen die Eigenschaften der Halogene, jedoch nicht so deutlich, wie in diesen selbst, zum Vorschein kommen. Zu diesen Elementen gehören z. B.: Schwefel, Phosphor, Arsen. Endlich gibt es noch Elemente, in welchen, wie im Kohlenstoff und Stickstoff, weder die Eigenschaften der Metalle, noch die der Halogene scharf hervortreten, welche also in dieser Beziehung zwischen den beiden angeführten Gruppen von Elementen stehen.

Der scharfe Unterschied in den Eigenschaften der Halogene und Alkalimetalle äussert sich darin, dass die einen nur Säuren und keine Basen, die anderen dagegen nur Basen bilden. Erstere sind die echten *säurebildenden Elemente*, letztere die *basischen* oder *metallischen Elemente*. Wenn die einzelnen Elemente dieser beiden Gruppen unter einander in Verbindung treten, so bilden die Halogene chemisch unbeständige Verbindungen, die Alkalimetalle dagegen — Legirungen, in denen sie ihren Metallcharakter beibehalten, analog den nur aus Halogenen gebildeten Verbindungen, in denen (z. B. in der Verbindung JCl) der Halogencharakter fortbesteht. Unter einander bilden folglich sowol die säurebildenden Elemente, als auch die basischen Elemente nur wenig charakteristische Verbindungen, welche die Eigenschaften der sie bildenden Elemente besitzen. Wenn aber Alkalimetalle mit Halogenen in Verbindung treten, so entstehen sehr beständige Körper, in welchen die ursprünglichen Eigenschaften der Halogene und der Alkalimetalle vollständig verschwinden. Die Bildung solcher Verbindungen geht unter bedeutender Wärmeentwickelung und vollständiger Aenderung der ursprünglichen Körper sowol in physikalischer, als auch in chemischer Beziehung vor sich. Eine aus Kalium und Natrium bestehende Legirung besitzt, trotzdem sie bei Zimmertemperatur flüssig ist, dieselben metallischen Eigenschaften, wie ihre beiden Bestandtheile. Dagegen zeigt die aus Natrium und Chlor gebildete Verbindung weder das Aussehen, noch auch die Eigenschaften ihrer Bestandtheile: NaCl schmilzt bei höherer Temperatur als Na und Cl, verflüchtigt sich bedeutend schwerer u. s. w.

Trotz dieses bedeutenden qualitativen Unterschiedes besteht aber *zwischen den Halogenen und den Alkalimetallen* eine wichtige quantitative *Aehnlichkeit* welche dadurch zum Ausdruck gebracht wird, dass die Elemente beider Gruppen im Verhältniss zu Wasserstoff oder zu einwerthigen Elementen als einwerthige (oder monovalente) Elemente, die Wasserstoff Atom für Atom ersetzen, betrachtet werden. Bei der Metalepsie durch Halogene treten diese an die Stelle des Wasserstoffs z. B., von Kohlenwasserstoffen, während die Alkalimetalle den Wasserstoff im Wasser und in Säuren ersetzen. Wie in einem Kohlenwasserstoffe der Reihe nach jedes

Wasserstoffatom z. B. durch Chlor ersetzt werden kann, so lassen sich in Säuren, die mehrere Wasserstoffatome enthalten, diese Atome der Reihe nach durch Alkalimetalle ersetzen. Hieraus folgt, dass die Atome der genannten Elemente den Atomen des Wasserstoffs ähnlich sind, von welchem immer als Einheit ausgegangen wird. Auf Ammoniak und Wasser kann sowol Cl, als auch Na direkt substituirend einwirken. Auf Grund des Substitutions-Gesetzes lässt sich schon aus der Bildung von NaCl die Monovalenz der Atome der Halogene und der Alkalimetalle folgern. Mit solchen Elementen wie Sauerstoff bilden sowol Halogene, als auch Wasserstoff und Alkalimetalle Verbindungen, in welchen der Sauerstoff je zwei Atome Halogen, Wasserstoff oder Alkalimetall bindet, wie dies schon aus der Vergleichung der Zusammensetzung des Wassers mit der von KHO, K^2O, HClO und Cl^2O leicht zu ersehen ist. Es darf übrigens nicht übersehen werden dass die Halogene mit Sauerstoff, ausser den Verbindungen vom Typus R^2O, noch höhere Säureoxyde bilden, während dem Wasserstoff und den Alkalimetallen die Fähigkeit zur Bildung analoger Verbindungen abgeht. Wie wir später sehen werden, unterliegen auch diese Verhältnisse einem besonderen Gesetze, das den allmählichen Uebergang der Eigenschaften der Elemente von den Alkalimetallen zu den Halogen darthut [43]).

Die Alkalimetalle lassen sich, ebenso wie die Halogene, nach der Grösse ihrer Atomgewichte in folgender Reihe ordnen: Lithium — 7, Natrium — 23, Kalium — 39, Rubidium — 85 und Cäsium — 133, so dass auf Grund derselben die relativen Eigenschaften analoger Verbindungen der auf diese Weise geordneten Elemente beurtheilt werden können. Es sind z. B. die Chloroplatinate des Lithiums und Natriums in Wasser löslich, die des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums dagegen unlöslich; die Löslichkeit erweist

43) Es muss hier erwähnt werden, dass die Halogene die Rolle von Metallen spielen können und zwar besonders das Jod, welches daher auch leichter, als die anderen Halogene durch Metalle ersetzt wird und welches sich auch seinen physikalischen Eigenschaften nach mehr als die anderen Halogene den Metallen nähert. Schützenberger erhielt beim Einwirken von Chloroxyd Cl^2O auf Essigsäureanhydrid, $(C^2H^3O)^2O$, die Verbindung $C^2H^3O(OCl)$, welche er essigsaures Chlor nannte. Mit Jod scheidet diese Verbindung Chlor aus und bildet essigsaures Jod $C^2H^3O(OJ)$, das auch beim Einwirken von Chlorjod auf essigsaures Natrium $C^2H^3O(ONa)$ entsteht.

Die eben genannten Verbindungen sind sehr unbeständig; sie zerfallen beim Erwärmen unter Explosion und werden durch Wasser und viele andere Reagentien zersetzt. Es entspricht dieses Verhalten auch der Zusammensetzung dieser Verbindungen, denn sie enthalten einander sehr ähnliche Elemente, aus denen das Chloroxyd Cl^2O selbst und auch JCl oder NaK bestehen. Beim Einwirken von Cl^2O auf ein Gemisch von Jod mit Essigsäureanhydrid erhielt Schützenberger noch die Verbindung $J(C^2H^3O^2)^3$, welche dem JCl^3 analog ist, da die Gruppe $C^2H^3O^2$, ebenso wie Cl, als ein Halogen betrachtet werden kann, das mit Metallen Salze bildet.



sich hier als desto geringer, je höher das Atomgewicht des betreffenden Alkalimetalls ist. In anderen Fällen ist es gerade umgekehrt: mit der Zunahme des Atomgewichtes nimmt auch die Löslichkeit zu. Sogar in den Eigenschaften der Metalle selbst offenbart sich diese stetige Aenderung, die der Aenderung des Atomgewichts entspricht. So z. B. ist Lithium nur schwer flüchtig, während Natrium schon durch Destillation erhältlich ist. Kalium destillirt leichter als Natrium, aber Rubidium und Cäsium sind noch viel flüchtigere Metalle.

Vierzehntes Kapitel.

Aequivalenz und spezifische Wärme der Metalle. Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum und Beryllium.

Die Zusammensetzung entsprechender Verbindungen von Metallen lässt sich leicht durch Bestimmungen des *Aequivalenzgewichtes* der letzteren, d. h. der Gewichtsmenge eines Metalls, die einen Gewichtstheil Wasserstoff ersetzt, feststellen.

Wenn ein Metall Säuren unter Entwickelung von Wasserstoff zersetzt, so ergibt sich das Aequivalenzgewicht desselben durch direktes Messen des Wasserstoffvolums, das man beim Einwirken einer bestimmten Menge des Metalls auf die im Ueberschuss angewandte Säure erhält. Aus dem Volume lässt sich dann auch das Gewicht des Wasserstoffs leicht berechnen [1]). Dasselbe Resultat erreicht man durch Bestimmen der Zusammensetzung eines neutralen Salzes des Metalls; wenn man z. B. feststellt, welche Menge des Metalls sich mit 35,5 Th. Chlor oder mit 80 Th. Brom verbindet [2]). Wenn man durch den galvanischen Strom gleichzeitig (z. B. durch Einschalten in ein und denselben Strom) eine Säure und das geschmolzene Salz eines Metalles zersetzt und das Mengenverhältniss zwischen dem Wasserstoffe und dem Metalle, die hierbei ausgeschieden werden, bestimmt, so erfährt man gleichfalls das Aequivalenzgewicht, da nach dem Faraday'schen Gesetze von Elektrolyten (Leitern 2-ter Ordnung) in gleichen Zeiträumen immer

---

1) Das Aequivalenzgewicht lässt sich auf diese Weise unter entsprechenden Bedingungen genau festellen, (wenn alle nöthigen Vorsichtsmaassregeln in Betracht gezogen werden). Reynolds und Ramsay bestimmten (1887) nach derselben (aus 29 Versuchen) das Aequivalent des Zinks zu 32,7, andere Forscher fanden für dieses Metall nach anderen Methoden zwischen 32,55 und 32,95 liegende Werthe. Durch Sammeln des Wasserstoffs, der durch gleiche Gewichtsmengen verschiedener Metalle (beim Einwirken von Säuren oder Alkalien) ausgeschieden wird, lässt sich der Unterschied in den Aequivalenten dieser Metalle ebenfalls demonstriren.

2) Die genauesten Atomgewichts-Bestimmungen sind von Stas ausgeführt worden (vergl. hierüber das Kapitel Silber).



äquivalente Mengen zersetzt werden. Zum Ziele gelangt man ferner einfach durch Bestimmen des Verhältnisses zwischen dem Gewichte des Metalles und dem seines salzbildenden Oxydes, da man hierbei die sich mit 8 Gewichtstheilen Sauerstoff verbindende Gewichtsmenge des Metalls erfährt. Diese letztere stellt nun das Aequivalenzgewicht dar, denn 8 Th. Sauerstoff verbinden sich mit einem Gewichtstheil Wasserstoff. Die verschiedenen Verfahren ermöglichen also eine Kontrole und die ganze Frage der genauen Bestimmung der Aequivalente läuft darauf hinaus, wie man am besten der Absorption von Feuchtigkeit, der weiteren Oxydation, der Flüchtigkeit u. s. w. entgegentritt, d. h. die Bedingungen beobachtet, die möglichst genaue Wägungen zulassen. Die genauere Beschreibung dieser Bedingungen gehört aber in das Gebiet der analytischen Chemie.

Bei monovalenten oder einwerthigen, den Alkalimetallen analogen Metallen ist das Aequivalenzgewicht dem Atomgewichte gleich. Bei zweiwerthigen Metallen entspricht es dem Gewichte zweier Aequivalente, bei *n*-werthigen dem von *n* Aequivalenten. Das Aluminium Al=27 z. B. ist dreiwerthig, sein Aequivalent ist folglich = 9, das Magnesium = 24 ist zweiwerthig und sein Aequivalent ist=12. Wenn daher H, Na oder überhaupt ein einwerthiges Metall M die Verbindungen: M^2O, MHO, MCl, MNO^3, M^2SO^4, d. h. nach dem allgemeinen Typus MX bildet, so werden die entsprechenden Verbindungen eines zweiwerthigen Metalles, wie Magnesium und Calcium z. B., die folgenden sein: MgO, $Mg(HO)^2$, $MgCl^2$, $Mg(NO^3)^2$, $MgSO^4$, d. h. sie werden nach dem Typus MgX^2 zusammengesetzt sein.

Wonach richtet man sich also, wenn man das eine Metall zu den einwerthigen, die anderen zu den 2, 3, 4... *n*-werthigen zählt? Weshalb macht man diesen Unterschied? Warum nimmt man nicht alle Metalle als monovalent an und hält nicht z. B. das Magnesium für ein einwerthiges Metall? Thut man dies in Wirklichkeit, indem man Mg = 12 setzt und nicht = 24 (wie heute angenommen ist), so gelangt man nicht nur zu einfachen Ausdrücken für die Zusammensetzung aller Magnesiumverbindungen, sondern hat noch den Vortheil, für die Salze dieses Metalles die gleiche Zusammensetzung wie für die Natrium- oder Kaliumverbindungen zu erhalten. Wenn nun diese Annahme früher allgemein gemacht wurde,—warum ist jetzt die Aenderung eingeführt?

Die Antwort auf diese Fragen wurde erst möglich, nachdem die Begriffe der Molekel und des Gewichts der Atome—der kleinsten in die Molekeln der Verbindungen der Elemente eingehenden Menge—festgestellt waren, d. h. nachdem das Gesetz von Avogadro-Gerhardt Anerkennung gefunden hatte (vergl. Kap. 7). Betrachtet man z. B. einen solchen einfachen Körper, wie das Arsen, das ein me-

tallisches Aussehen hat, so findet man, dass dasselbe viele flüchtige Verbindungen bildet, deren Dampfdichte und folglich auch Molekulargewicht leicht festzustellen ist. Hieraus ergibt sich dann das richtige Atomgewicht des Arsens in derselben Weise wie beim O, N, Cl, C u. s. w. Dasselbe ist As = 75 und die Verbindungen des Arsens sind, wie die des Stickstoffs, nach den Formen AsX^3 und AsX^5, zusammengesetzt, z. B. AsH^3, $AsCl^3$, $AsCl^5$, As^2O^5 u. s. w. Das Arsen ist also offenbar ein Metall (oder besser ein Element) von zweierlei Werthigkeit, und zwar ist es nicht einwerthig, sondern 3- oder 5-werthig. Dieses eine Beispiel zwingt schon zur Anerkennung der Existenz mehrwerthiger Atome. Da aber das Antimon und das Wismuth in allen ihren Verbindungen dem Arsen ebenso ähnlich sind, wie K dem Rb und Cs, so ist man, trotzdem das Wismuth nur wenige flüchtige Verbindungen bildet, gezwungen, die Zusammensetzung sowol der Antimon-, als auch der Wismuthverbindungen durch dieselben Formen auszudrücken, die den Arsenverbindungen zukommen.

Unter den zweiwerthigen Metallen finden wir gleichfalls viele einander analoge Elemente und auch solche, die flüchtige Verbindungen geben (vergl. weiter unten); zu den letzteren gehört z. B. das Zink. Dasselbe geht selbst in Dampf über und bildet mehrere flüchtige Verbindungen (z. B. ZnC^4H^{10}, Zinkäthyl, vom Siedepunkte 118° und der Dampfdichte 61,3), deren Molekeln nie weniger als 65 Theile Zink enthalten. Diese Gewichtsmenge ist aber H^2 äquivalent, denn 65 Theile Zink verdrängen 2 Gewichtstheile Wasserstoff. Das Zink bietet uns also das Beispiel eines zweiwerthigen Metalles, wie das Arsen das eines drei- oder fünfwerthigen. Dem Zink ist nun in vielen Beziehungen das Magnesium sehr ähnlich, so dass auch das Magnesium als ein zweiwerthiges Metall zu betrachten ist.

Zur Unterscheidung ein- und zweiwerthiger Elemente sind Metalle, welche wie das Quecksilber und Kupfer, die Fähigkeit besitzen, nicht eine, sondern zwei Basen zu bilden, von besonderer Wichtigkeit. Das Kupfer bildet mit Sauerstoff ein Oxydul Cu^2O und ein Oxyd CuO. Die dem Kupferoxydule entsprechenden Verbindungen CuX sind (in quantitativer Beziehung, der Zusammensetzung nach) den Verbindungen NaX und AgX ähnlich, während die dem Kupferoxyde entsprechenden Verbindungen CuX^2 mit MgX^2, ZnX^2 und überhaupt mit den Verbindungen der zweiwerthigen Metalle Aehnlichkeiten aufweisen. Diese Beispiele erklären es, dass man Metalle von verschiedener Werthigkeit unterscheiden muss.

Es lässt sich also, wie eben angegeben, mit Hilfe einiger, relativ weniger, flüchtiger Metallverbindungen und indem man vorhandene Aehnlichkeiten aufsucht (vergl. Kap. 15) die Werthigkeit

vieler Metalle feststellen. Zu demselben Zwecke [3]) ist vielfach auch die in Bezug auf die *spezifische Wärme* der Elemente von *Dulong und Petit aufgestellte Regel* benutzt worden, namentlich seit der Entwickelung, die diese Regel durch die Untersuchungen von Regnault erfahren hatte und seit dem Cannizzaro (1860) auf die Uebereinstimmung der Folgerungen aus dieser Regel mit denjenigen, die sich aus dem Gesetze von Avogadro-Gerhardt ergeben, hingewiesen hatte.

Dulong und Petit hatten bei ihren zahlreichen Bestimmungen der spezifischen Wärme fester einfacher Körper die Beobachtung gemacht, dass je grösser das Atomgewicht eines einfachen Körpers, desto geringer seine spezifische Wärme ist, *dass also das Produkt aus der spezifischen Wärme Q und dem Atomgewichte A eine fast*

3) Die wichtigsten Methoden, nach denen bis jetzt die Werthigkeit der Elemente oder die Anzahl der die Atome bildenden Aequivalente festgestellt worden ist, sind die folgenden: 1) Die auf dem Avogadro-Gerhardt'schen Gesetze beruhende Methode, welche als die allgemeinste und sicherste schon bei vielen Elementen angewandt worden ist. 2) Die Methode, bei der die Zusammensetzung der verschiedenen Oxydationsstufen und der Isomorphismus oder im Allgemeinen die Aehnlichkeit derselben zu Grunde gelegt wird. Es ist z. B. Fe = 56, da das Eisenoxydul mit MgO isomorph ist; das Eisenoxyd enthält $1\frac{1}{2}$ mal mehr Sauerstoff, als das Eisenoxydul. Nach dieser Methode ist die Zusammensetzung der Verbindungen vieler Elemente von Berzelius, Marignac und and. festgestellt worden. 3) Die auf dem Gesetze von Dulong und Petit fussende Methode, nach welcher die spezifische Wärme bestimmt wird. Dieselbe ist von Regnault und namentlich von Cannizzaro zur Unterscheidung der einwerthigen Metalle von den zweiwerthigen benutzt worden. 4) Endlich die sich auf das periodische Gesetz stützende Methode (vergl. Kap. 15), welche zur Feststellung der Atomgewichte des Ceriums, Urans, Yttriums und ähnlicher Elemente, namentlich aber des Galliums, Scandiums und Germaniums gedient hat. Gewöhnlich werden die nach einer Methode erhaltenen Resultate durch die anderen kontrolirt, was auch durchaus nothwendig ist, da bei jeder Methode die einzelnen Bestimmungen durch die Erscheinungen der Dissoziation, Polymerisation u. s. w. beeinflusst werden können.

Erwähnen will ich hier, dass man noch auf vielen anderen Wegen zu demselben Ziele gelangen kann, namentlich, wenn man die physikalischen Eigenschaften in Betracht zieht, welche sich offenbar in Abhängigkeit von der Grösse der Atome (oder Aequivalente) oder Molekeln befinden. Als Beispiel führe ich an, dass sogar das spezifische Gewicht der Lösungen der Chlormetalle dazu benutzt werden kann (Kap. 7. Pag. 356). Hält man das Beryllium für ein dreiwerthiges Element, nimmt also für seine Chlorverbindung die Zusammensetzung $BeCl^3$ (oder eine polymere) an, so passt das spezifische Gewicht der Lösungen des Berylliumchlorids nicht in die Reihe der anderen Metallchloride. Setzt man aber das Atomgewicht Be = 7 und schreibt dem Beryllium als einem zweiwerthigen Elemente die Formel $BeCl^2$ zu, so vollführt sich die Einreihung ungezwungen (vergl. pag. 351). Burdakow fand (im St. Petersburger Universitätslaboratorium), dass das spezifische Gewicht der Lösung $BeCl^2 + 200H^2O$ bei 15°/4° = 1,0138, d. h. grösser als das der entsprechenden Lösung $KCl + 200H^2O$ (= 1,0121) und kleiner als das der Lösung $MgCl^2 + 200H^2O$ (= 1,0203) ist, wie es auch nach der Grösse des Molekulargewichts $BeCl^2$=80 sein muss, da das Molekulargewicht des KCl = 74,5 und des $MgCl^2$ = 95 ist. (Vgl. Mendelejeff's Werk: «Untersuchung wässriger Lösungen» in russischer Sprache).

konstante Grösse darstellt. Hieraus folgt, dass zur Ueberführung der verschiedenen einfachen Körper in einen bestimmten Wärmezustand die gleiche Arbeit aufgewendet werden muss, wenn die einfachen Körper in atomistischen Mengen angewandt werden, dass also die Wärmemengen, die zum Erwärmen gleicher Gewichtsmengen der einfachen Körper verbraucht werden, durchaus nicht gleich, sondern den Atomgewichten umgekehrt proportional sind. Bei Aenderungen der Wärme erscheint das Atom als Einheit, alle Atome sind dann, trotz ihres verschiedenen Gewichts und ihrer verschiedenen Natur — gleich. Es ist dies der einfachste Ausdruck dessen, was Dulong und Petit gefunden haben. Unter spezifischer Wärme versteht man die Wärmemenge, die zum Erwärmen einer *Gewichtseinheit* eines Körpers um einen Grad erforderlich ist. Multiplizirt man die spezifische Wärme der einfachen Körper mit deren Atomgewicht, so erhält man die *Atomwärme* derselben, d. h. die Wärmemenge, die zum Erwärmen des Atomgewichts eines einfachen Körpers um einen Grad erforderlich ist. Diese Produkte erweisen sich nun für die meisten einfachen Körper, wenn auch nicht als vollkommen identisch, so doch als einander nahe liegend. Eine Identität darf auch nicht erwartet werden, da die spezifische Wärme eines und desselben Körpers sich mit der Temperatur, mit dessen Uebergange aus einem Zustande in den andern, oft sogar mit der einfachen mechanischen Aenderung der Dichte (wie sie z. B. durch Schmieden bewirkt wird) ändert, von möglichen isomeren Aenderungen schon ganz abgesehen. Die folgende Tabelle enthält einige Daten, [4]) welche die Richtigkeit der von Dulong und Petit gezogenen Schlussfolgerungen bestätigen:

4) Die angeführten Werthe der spezifischen Wärme beziehen sich auf verschiedene, aber meist zwischen 0° und 100° liegende Temperaturen, nur für das Brom ist die Bestimmung (von Regnault) bei —7° eingereiht worden. *Die durch die Aenderung der Temperatur bedingten Aenderungen der spezifischen Wärme* bilden eine sehr verwickelte Erscheinung, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann. Als Beispiel führe ich nur an, dass Bystrom für die spezifische Wärme des Eisens folgende Werthe fand: bei 0° = 0,1116; 100° = 0,1114; 200° = 0,1188; 300° = 0,1267 und 1400° = 0,4031. Zwischen den zuletzt angeführten Temperaturgrenzen (bei etwa 600°) erleidet das Eisen eine besondere Veränderung (Selbsterwärmung, Rekalescenz); vergl. hierüber beim Eisen. Für den Quarz SiO^2 beträgt nach Pionchon $Q = 0{,}1737 + 394t\,10^{-6} - 27t^2\,10^{-9}$ bis zu 400°; folglich ändert sich die spezifische Wärme mit der Temperatur nur wenig. Desto bemerkenswerther sind die Beobachtungen H. E. Weber's über die bedeutende Aenderung der spezifischen Wärme der Kohle, des Diamants und des Bors:

	0°	100°	200°	600°	900°
Holzkohle	0,15	0,23	0,29	0,44	0,46
Diamant	0,10	0,19	0,22	0,44	0,45
Bor	0,22	0,29	0,35	—	—

Diese wichtigen Beobachtungen (die von Dewar bestätigt wurden) überzeugen von der allgemeinen Giltigkeit der Regel von Dulong und Petit, denn die genannten

	Li	Na	Mg	P
A =	7	23	24	31
Q =	0,9408	0,2934	0,245	0,202
AQ =	6,59	6,75	5,88	6,26
	Fe	Cu	Zn	Br
A =	56	63	65	80
Q =	0,112	0,093	0,093	0,0843
AQ =	6,27	5,86	6,04	6,74
	Pd	Ag	Sn	J
A =	106	108	118	127
Q =	0,0592	0,056	0,055	0,541
AQ =	6,28	6,05	6,49	6,87
	Pt	Au	Hg	Pb
A =	196	198	200	206
Q =	0,0325	0,0324	0,0333	0,0315
AQ =	6,37	6,41	6,66	6,49

einfachen Körper erschienen so lange als Ausnahmen von dem allgemeinen Gesetze, als man die mittlere spezifische Wärme für Temperaturen zwischen 0^c und 100° in Betracht zog. Beim Diamant z. B. war das Produkt AQ bei 0°=1,2 und beim Bor = 2,4 Als man jedoch diejenigen Werthe annahm, denen die spezifische Wärme mit der Steigerung der Temperatur offenbar zustrebt, so ergaben sich auch für diese Körper Produkte, die sich 6 näherten, wie dies bei den anderen einfachen Körpern der Fall ist. Bei dem Diamante und der Kohle zeigt die spezifische Wärme offenbar das Bestreben sich 0,47 zu nähern, also dem Werthe, durch dessen Multiplikation mit 12 das Produkt 5,6 erhalten wird; ebendasselbe Produkt treffen wir auch beim Mg und Al. Ich mache darauf aufmerksam, dass man bei den festen einfachen Körpern mit geringem Atomgewicht für die Atomwärme Werthe erhält, die von 6 bedeutend abweichen, wenn für die spezifische Wärme die bei Temperaturen zwischen 0^c und 100° erhaltenen Mittelwerthe eingestellt werden.

	Li = 7	Be = 9	B = 11	C = 12
Q =	0,94	0,42	0,24	0,20
AQ =	6,6	3,8	2,6	2,4

Es liegt daher auf der Hand, dass die bei niedriger Temperatur bestimmte spezifische Wärme des Berylliums nicht zur Feststellung des Atomgewichts dieses Metalls benutzt werden kann. Andrerseits hängt die geringe spezifische Wärme der Kohle, des Graphits, Diamants und Bors, möglicher Weise, von der komplexen Zusammensetzung der Molekel dieser einfachen Körper ab. Ueber die Nothwendigkeit dieser Annahme in Bezug auf die Kohlenstoffmolekeln vergleiche Kap. 8. Die Molekel des Schwefels besteht wenigstens aus S^6 und dessen Atomwärme beträgt 32.0,163 = 5,22, d. h. sie ist merklich geringer als gewöhnlich. Durch die Anhäufung vieler Kohlenstoff-Atome in der Molekel desselben erklärt sich bis zu einem gewissen Grade die relativ geringe Atomwärme des Kohlenstoffs. In Bezug auf die spezifische Wärme zusammengesetzter Körper muss hier die Folgerung Kopp's erwähnt werden, nach welcher die Molekularwärme (d. h. das Produkt MQ) eines solchen Körpers als die Summe der Atomwärmen seiner Bestandtheile betrachtet werden kann. Da diese Regel jedoch nicht allgemein, sondern nur zur annähernden Beurtheilung der spezifischen Wärme von Körpern anwendbar ist, für welche keine direkten Bestimmungen vorliegen, so halte ich es nicht für nothwendig in weitere Einzelheiten einzugehen. Man findet dieselben in Liebig's Annalen. Supplementband 1864, wo auch die zahlreichen von Kopp ausgeführten Bestimmungen angegeben sind.

Aus diesen Daten ersieht man, dass das Produkt aus der spezifischen Wärme der einfachen Körper und deren Atomgewicht einen fast konstanten, sich 6 nähernden Werth darstellt. Es lässt sich daher nach der spezifischen Wärme eines Metalles mit genügender Annäherung die Werthigkeit desselben bestimmen. Die spezifische Wärme des Lithiums, Natriums und Kaliums z. B. bestätigt die Richtigkeit der Atomgewichte, die für diese Metalle angenommen sind, denn durch Multipliziren der empirisch gefundenen spezifischen Wärme derselben mit dem entsprechenden Atomgewicht erhält man die folgenden Werthe: für Li 6,59, Na 6,75 und K 6,47. Von den Erdalkalimetallen ist die spezifische Wärme bestimmt für: Magnesium = 0,245 (von Regnault und Kopp), Calcium = 0,170 (Bunsen) und Baryum = 0,05 (Mendelejeff). Wenn man den Magnesiumverbindungen dieselbe Zusammensetzung zuschreibt wie den entsprechenden Kaliumverbindungen, so ist das Aequivalent des Magnesiums gleich 12 zu setzen. Nun ergibt sich aber beim Multipliziren dieser Zahl mit der spezifischen Wärme des Magnesiums der Werth 2,94, welcher zweimal kleiner ist. als die entsprechenden Werthe der anderen Elemente. Das Atomgewicht des Magnesiums muss folglich nicht zu 12, sondern zu 24 angenommen werden, denn die Atomwärme ist dann = 24. 0,245 = 5,9. Beim Calcium (Ca = 40) ist die Atomwärme = 40. 0,17 = 6,8, wenn dessen Verbindungen die Zusammensetzung CaX^2 beigelegt wird, z. B. $CaCl^2$, $CaSO^4$, CaO; beim Baryum ist sie=137. 0,05.=6,8 Man muss folglich diese Metalle für zweiwerthig halten; ihre Atome ersetzen H^2, Na^2 oder K^2. Diese Folgerung lässt sich noch durch Analogien bestätigen, wie weiterhin gezeigt werden soll. Konsequente Atomgewichts-Bestimmungen auf Grund der spezifischen Wärme von Elementen, bei denen das Avogadro-Gerhardt'sche Gesetz zu diesem Zwecke nicht benutzt werden konnte, sind um das Jahr 1860 von Cannizzaro ausgeführt worden.

Zu eben denselben Folgerungen in Bezug auf die Zweiwerthigkeit des Magnesiums und seiner Analoga gelangt man beim Vergleichen der spezifischen Wärme der Verbindungen dieser Metalle, namentlich ihrer Halogenverbindungen, die am einfachsten zusammengesetzt sind, mit der spezifischen Wärme der entsprecheden Verbindungen der Alkalimetalle. Die spezifische Wärme z. B. von $MgCl^2$ und $CaCl^2$ ist 0.194 und 0,164 und von NaCl und KCl = 0,214 und 0,172; die Molekularwärme (oder das Produkt QM, wo M da Molekulargewicht ist) beträgt folglich 18,4 und 18,2 resp. 12,5 und 12,8. Auf diese Weise ergeben sich für die Atomwärme (oder den durch die Anzahl der Atome dividirten Quotienten QM) der angeführten vier Chloride Werthe, die sich 6 nähern, wie dies auch bei einfachen Körpern der Fall ist. Wenn aber anstatt der wirklichen Atomgewichte Mg = 24 und Ca = 40 die Aequi-

valente Mg = 12 und Ca = 20 eingesetzt würden, so würde sich für das Chlormagnesium und das Chlorcalcium die Atomwärme ungefähr zu 4,6 ergeben, während sie sich für KCl und NaCl zu 6,3 berechnet [5]).

Da die spezifische Wärme oder Wärmemenge, die zum Erwärmen einer Gewichtseinheit um einen Grad erforderlich ist [6]), eine

5) Es ist zu bemerken, dass bei Sauerstoff- (und auch Wasserstoff- und Kohlenstoff-) Verbindungen der Quotient MQ/n, wo n die Anzahl der Atome in der Molekel angibt, sich immer kleiner als 6 erweist; bei festen Körpern ist er z. B. bei MgO = 5,0; CuO = 5,1; MnO^2 = 4,6; Eis = 3,0 (Q = 0,504); SiO^2 = 3,5 u. s. w. Gegenwärtig lässt sich noch nicht feststellen, ob dies von der geringeren spezifischen Wärme der Sauerstoffatome in ihren festen Verbindungen oder von irgend welchen anderen Bedingungen abhängt. Wenn aber diese Verringerung der spezifischen Wärme, die durch den Sauerstoffgehalt bedingt wird, näher in Betracht gezogen wird, so lässt sich dennoch bis zu einem gewissen Grade beobachten, dass auf die spezifische Wärme der Oxyde die Werthigkeit der Elemente von Einfluss ist. Es beträgt z. B. bei der Thonerde Al^2O^3 (Q = 0,217) MQ = 22,3, folglich der Quotient MQ/n = 4,5; dieser Werth nähert sich also dem für das MgO angegebenen. Würde man aber der Thonerde die Zusammensetzung der Magnesia zuschreiben, d. h. das Aluminium als zweiwerthig ansehen, so würde sich der viel geringere Quotient 3,7 ergeben. Im Allgemeinen zeigen Verbindungen von gleicher atomistischer Zusammensetzung und ähnlichen chemischen Eigenschaften einander nahe kommende Molekularwärmen MQ, wie dies schon längst von vielen Beobachtern bemerkt worden ist. Es betragen z. B. die Molekularwärmen von ZnS 11,7 und HgS 11,8; $MgSO^4$ 27,0 und $ZnSO^4$ 28.0 u. s. w.

6) Wenn *W* die Wärmemenge bedeutet, die in der Masse *m* einer Substanz bei der Temperatur *t* enthalten ist und *dW* die zum Erwärmen von *t* auf *t* + *dt* erforderliche Wärmemenge, so ist die spezifische Wärme Q = dW/m. dt. Die spezifische Wärme ändert sich nicht nur mit der Aenderung der Zusammensetzung und der Komplizirtheit der Molekeln einer Substanz, sondern auch mit der Aenderung der Temperatur, des Druckes und des physikalischen Zustandes der Körper. Selbst bei Gasen und Dämpfen macht sich eine Aenderung von Q zugleich mit der von t bemerkbar. Nach Regnault und Wiedemann ist z. B die spezifische Wärme von CO^2 bei 0° = 0,19, bei 100° = 0,22 und bei 200° = 0,24. Die von der Temperatur bedingten Aenderungen der spezifischen Wärme permanenter Gase sind übrigens, soviel bekannt, sehr unbedeutend. Daher lässt sich annehmen, dass die spezifische Wärme der permanenten Gase, welche zwei Atome in der Molekel enthalten (H^2,O^2,N^2,CO,NO), keine Aenderungen mit der Temperatur erleidet, wie dies auch durch Versuche festgestellt ist. Die Beständigkeit der spezifischen Wärme vollkommener Gase bildet eine der Grundthesen der ganzen Wärmetheorie und dient als Ausgangspunkt für alle Temperatur-Bestimmungen, welche mit Hilfe von Gasthermometern, die mit Wasserstoff, Stickstoff oder Luft gefüllt sind, ausgeführt werden. Auf Grund der vorhandenen Bestimmungen macht Le Chatelier (1887) die Annahme, dass die Molekularwärme, d. h. das Produkt MQ, bei allen Gasen sich proportional der Temperatur ändert und dabei das Bestreben zeigt, bei der absoluten Null-Temperatur, d. h. bei −273°, immer ein und demselben Werthe (6,8) gleich zu kommen. Es ist daher MQ = 6,8 + a (273 + t), wo a eine Konstante bedeutet, die in dem Maasse, wie die Gasmolekel komplizirter wird, einen immer grösseren Werth erlangt. Der Werth von 1000 *a* ist bei NH^3 = 6,11, bei CO^2 = 7,42, bei C^2H^4 = 12,7, bei $CHCl^3$ = 29,5 u. s. w. Bei den permanenten Gasen ist a = 0 und MQ = 6,8, d. h. die Atomwärme ist = 3,4 (wenn die Molekel 2 Atome enthält), wie dies auch mit der Wirklichkeit übereinstimmt. Bei allen Flüssigkeiten (wie auch bei den durch sie gebildeten Dämpfen) nimmt die spezifische Wärme

zusammengesetzte Grösse darstellt, in welcher nicht nur der Zuwachs an Energie, der bei Aenderung der Temperatur einer Substanz erfolgt, sondern auch die äussere Arbeit der Ausdehnung [7])

mit der Temperatur zu, beim Benzol z. B. entsprechend: 0,38+0,0014 t. Nach R. Schiff (1887) ist die Aenderung der spezifischen Wärme vieler organischer Flüssigkeiten der Aenderung der Temperatur proportional (wie bei den Gasen, nach Chatelier) und befindet sich in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der absoluten Siedetemperatur. Die Theorie der Flüssigkeiten wird sich diese einfachen Verhältnisse, die an die Einfachheit der mit der Temperatur stattfindenden Aenderungen des spezifischen Gewichts (vergl. Kap. 2. Anm. 34), der Kohäsion und anderer Eigenschaften der Flüssigkeiten erinnert, aller Wahrscheinlichkeit nach, zu Nutze ziehen. Dieselben lassen sich alle durch die lineare Funktion der Temperatur: a+bt ebenso annähernd ausdrücken, wie die Eigenschaften der Gase durch die Gleichung pv=RT.

Was das Verhältniss der spezifischen Wärme der Flüssigkeiten (und festen Körper) und ihrer Dämpfe im Allgemeinen anbetrifft, so ist darauf hinzuweisen, dass die spezifische Wärme des Dampfes einer Flüssigkeit (und auch eines festen Körpers) immer kleiner, als die der Flüssigkeit selbst ist. Sie beträgt z. B. beim Benzol als Dampf 0,22, als Flüssigkeit 0,38; beim Chloroform als Dampf 0,13, als Flüssigkeit 0,23; beim Wasser als Dampf 0,475, als Flüssigkeit 1,0. Wie verwickelt die Verhältnisse sind, welche die spezifische Wärme bedingen, ist schon daraus zu ersehen, dass dieselbe für Eis kleiner ist, als für flüssiges Wasser (=0,502). Nach Regnault ist die spezifische Wärme der Bromdämpfe = 0,055 (bei 150°), des flüssigen Broms = 0,107 (bei 30°) und des festen = 0,084 (bei — 15°). Die spezifische Wärme der festen Benzoesäure ist von 0° bis 100° (nach Versuchen und Bestimmungen von Hess 1888) = 0,31 und der flüssigen = 0,50. Zu den gegenwärtigen Aufgaben der Chemie gehört die Aufklärung der verwickelten Verhältnisse, welche zwischen der Zusammensetzung und solchen Eigenschaften wie die spezifische Wärme, die latente Wärme, die Ausdehnung durch Wärme, die innere Reibung und die Kohäsion bestehen. Zusammenfassen lassen sich dieselben nur durch eine vollständige Theorie der Lösungen, eine Theorie, deren Erscheinen jetzt in relativ kurzer Zeit erwartet werden kann, um so mehr, als vieles hierauf Bezügliche schon theilweise aufgeklärt ist.

7) Die zum Erwärmen eines Gewichtstheils eines Körpers um einen Grad erforderliche Wärmemenge Q lässt sich durch die Summe $Q = K + B + D$ ausdrücken, wobei K die wirklich zum Erwärmen verbrauchte Wärmemenge oder die sogenannte absolute spezifische Wärme ist, B die Wärmemenge welche auf die bei der Temperaturänderung stattfindende innere Arbeit verbraucht wird, und D die zur äusseren Arbeit erforderliche Menge. Bei Gasen kann letztere leicht bestimmt werden, wenn man deren Ausdehnungskoëffizienten kennt, der 0,00368 beträgt. Führt man hier dieselben Betrachtungen aus, wie sie im 1-ten Kapitel gegen Ende der 11-ten Anmerkung beschrieben sind, so findet man, dass ein Kubikmeter Gas, um 1° erwärmt, die äussere Arbeit von 10333.0,00368 oder 38 02 Kilogrammmeter leistet, wozu $\frac{38,02}{424}$ oder 0,0897 Wärmeeinheiten erforderlich sind. Es ist dies der Wärmeverbrauch der äusseren Arbeit, die von einem Kubikmeter Gas geleistet wird; die spezifische Wärme wird aber auf die Gewichtseinheit bezogen, auf diese muss daher die gefundene Wärmemenge (0,0897) umgerechnet werden, um den Werth von D zu erhalten. Ein Kubikmeter Wasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm. Druck 0,0896 Kilo: ein Gas, dessen Molekel das Gewicht M hat, besitzt die Dichte $\frac{M}{2}$, ein Kubikmeter desselben wird folglich (bei 0° und 760 mm) 0,0448 M Kilo wiegen und ein Kilogramm das Volum von $\frac{1}{0,0448\ M}$ Kub.-Meter einnehmen. Folg-

und die innere Arbeit, die in den Molekeln vor sich geht und die-

---

lich wird die äussere Arbeit beim Erwärmen eines Kilo des gegebenen Gases um 1°, d. h. $D = \frac{0,0896}{0,0448\ M}$ oder $D = \frac{2}{M}$ sein.

Nimmt man an, dass die innere Arbeit bei Gasen, wenn permanente Gase vorliegen ganz unbedeutend ist und setzt daher $B = 0$, so beträgt die spezifische Wärme der Gase bei konstantem Drucke $Q = K + \frac{2}{M}$, wenn K die spezifische Wärme bei konstantem Volum oder die wahre spezifische Wärme bezeichnet, und M das Gewicht der Molekel. Folglich ist $K = Q - \frac{2}{M}$. Die spezifische Wärme Q wird direkt durch Versuche festgestellt. Nach Regnault beträgt sie für Sauerstoff 0,2175, Wasserstoff 3,405 und Stickstoff 0,2438; die Molekulargewichte dieser Gase sind 32, 2 und 28, folglich ist für Sauerstoff $K = 0,2175 - 0,0625 = 0,1550$, für Wasserstoff $K = 3.4050 - 1,000 = 2,4050$ und für Stickstoff $K = 0,2438 - 0,0714 = 0,1724$. Diese Werthe, welche die wahre spezifische Wärme der angeführten einfachen Körper ausdrücken, stehen im umgekehrten Verhältniss zu den Atomgewichten derselben, d. h. die Produkte aus der spezifischen Wärme und dem Atomgewicht ergeben eine konstante Grösse. Beim Sauerstoff ist dies Produkt $= 0,155.16 = 2,48$, beim Wasserstoff $= 2,40$ und beim Stickstoff $0,1724.14 = 2,414$. Bezeichnet man daher mit A das Atomgewicht, so ist der Ausdruck $K.A =$ einer Konstanten, für welche man 2,45 setzen kann. Es ist dies der wahre Ausdruck des Gesetzes von Dulong und Petit, denn K ist die wahre spezifische Wärme und A das Atomgewicht. Es muss übrigens bemerkt werden, dass auch das Produkt aus der beobachteten spezifischen Wärme Q mit A einer Konstanten gleich kommt (beim Sauerstoff $= 3,48$, beim Wasserstoff $= 3,40$), was dadurch bedingt wird, dass auch die äussere Arbeit D dem Atomgewichte umgekehrt proportional ist.

Bei Gasen unterscheidet man die spezifische Wärme bei konstantem Drucke c' (diesen Werth bezeichneten wir oben durch Q) und bei konstantem Volum c. **Das Verhältniss der Werthe der beiden spezifischen Wärmen** k ist, nach dem Auseinandergesetzten, gleich dem von $Q : K$ oder von $2,45\ n + 2$ zu $2,45$. Bei $n = 1$ ist das Verhältniss $k = 1,8$, bei $n = 2$ ist $k = 1,4$, bei $n = 3$ ist $k = 1,3$ und bei einer sehr grossen Anzahl n von Atomen in der Molekel ist $k = 1$. Das Verhältniss der beiden spezifischen Wärmen wird also von 1,8 bis zu 1,0 kleiner, in dem Maasse wie die Anzahl n der in der Molekel enthaltenen Atome zunimmt. Diese Folgerung findet bis zu einem gewissen Grade ihre Bestätigung durch direkte Beobachtungen. Bei solchen Gasen wie H^2, O^2, N^2, CO, Luft und anderen, bei denen $n = 2$ ist, lässt sich k nach verschiedenen Methoden bestimmen, deren Beschreibung in die Physik gehört (z. B. nach den Aenderungen der Temperatur bei Aenderungen des Druckes nach der Schallgeschwindigkeit u. s. w.). Aus diesen Bestimmungen ergibt sich in der That, dass k sich 1,4 nähert und bei Gasen wie CO^2, NO^2 und anderen 1,3 nahe kommt. Nach der auf Seite 355 erwähnten Methode bestimmten Kundt und Warburg (1875) den Werth von k für Quecksilberdämpfe bei denen $n = 1$ ist, und fanden $k = 1,67$, d. h. einen grösseren Werth als für Luft, was nach dem oben Auseinandergesetzten auch zu erwarten war.

Die Annahme, dass die wahre spezifische Wärme der Atome in Gasen $= 2,43$ ist, lässt sich nur unter der Bedingung machen, dass die Gase vom flüssigen Zustande weit entfernt sind und beim Erwärmen keine chemische Aenderung erleiden, d. h. dass in ihnen keine innere Arbeit stattfindet ($B = 0$). Diese Arbeit lässt sich daher bis zu einem gewissen Grade nach der zu beobachtenden spezifischen Wärme bestimmen. Da beim Chlor z. B. ($Q = 0,12$ nach Regnault und $k = 1,33$, nach den Versuchen von Strecker und Martini, daher $K = 0,09$ und $MK = 6,4$) die Atomwärme (3,2) bedeutend grösser ist, als bei den anderen zwei Atome in der Mole-

selben bei Zunahme der Temperatur [8]) zum Zerfallen bringt, eingeschlossen ist, so lässt sich in dem Verhältniss der Werthe der spezifischen Wärme zu der Zusammensetzung nicht die Einfachheit erwarten, welche z. B. in Bezug auf de Dichte gasför-

---

kel enthaltenden Gasen, so muss vorausgesetzt werden, dass beim Erwärmen desselben eine grössere innere Arbeit geleistet wird, über deren Natur wir uns jedoch gegenwärtig keine Vorstellung machen können. Da aber bei solchen Gasen wie Aethylen (Q = 0,39) nach Wiedemann $k = 1{,}2$, $K = 0{,}33$ und $MK = 9{,}2$ ist, und die wahre Atomwärme daher kleiner ist, als bei den permanenten Gasen = 1,5, so kann die Frage über die Korrelation der spezifischen Wärme der Gase mit der Anzahl der Atome in der Molekel und mit der Zusammensetzung nicht als genügend verallgemeinert angesehen werden, wenn von der Folgerung von Le Chatelier (Anm. 6) abgesehen wird, welche sich auf die Gesammtheit der vorhandenen Daten stützt. Sollte sich diese Folgerung bestätigen, so wird man zugeben müssen, dass das Gesetz von Dulong und Petit nur für permanente und ein relativ geringes Molekulargewicht besitzende Gase anwendbar ist. Zur Lösung dieser Frage könnten Bestimmungen der spezifischen Wärme der Quecksilberdämpfe bei verschiedenen Temperaturen führen. Hierzu fehlen aber noch die erforderlichen genauen Methoden.

Desto bemerkenswerther ist die Anwendbarkeit des Gesetzes von Dulong und Petit für die meisten der gewöhnlichen einfachen Körper im festen Zustande. Um die Daten über die spezifische Wärme der Gase und festen Körper unter einem allgemeinen Gesichtspunkt zusammen zu fassen, lässt sich, wie mir scheint, die folgende allgemeine Thesis annehmen: *die Atomwärme* d. h. AQ oder $Q\frac{M}{n}$, wobei M das Molekulargewicht und n die Anzahl der Atome bezeichnet, *ist um so geringer* (bei festen Körpern erreicht sie den grössten Werth 6,8; bei Gasen den Werth 3,4) *je zusammengesetzter die Molekel nach der Anzahl (n) der sie bildenden Atome erscheint und je geringer, bis zu einem gewissen Grade* (bei gleichem physikalischem Aggregatzustande), *das mittlere Atomgewicht* $\frac{M}{n}$ *ist.*

8) Als Beispiel genügt die Hinweisung auf die spezifische Wärme des Stickstofftetroxyds N^2O^4, das beim Erwärmen allmählich in NO^2 übergeht, wobei also chemische Arbeit der Zersetzung geleistet wird, welche Wärme verbraucht. Im Allgemeinen gesprochen erscheint die spezifische Wärme als eine zusammengesetzte Grösse, aus welcher deutlich zu ersehen ist dass auf Grund der thermischen Daten (z. B. der Reaktionswärme) allein man sich weder von den stattfindenden chemischen, noch den physikalischen Aenderungen einen Begriff machen kann, denn dieselben hängen immer von der Gesammtheit dieser Aenderungen ab.

Wenn ein Körper von der Temperatur t_0 auf t_1 erwärmt wird, so muss er eine chemische Veränderung (d. h. eine grössere oder geringere Aenderung des Zustandes der Atome in den Molekeln) erleiden, wenn er schon bei t_1 der Dissoziation unterliegt. Selbst bei dem einfachsten Körper, dessen Molekeln nur aus einem Atom bestehen, ist eine beim Erwärmen vor sich gehende, wirkliche chemische Veränderung denkbar, da die Wärmemenge, die sich bei chemischen Reaktionen entwickelt grösser ist als die, welche an ausschliesslich physikalischen Aenderungen Theil nimmt. Ein Gramm Wasserstoff (dessen spezifische Wärme = 3,4 bei konstantem Drucke ist) müsste, wenn seine Temperatur bis zur absoluten Null sinken würde, im Ganzen etwa Tausend W. E. und 8 Gr. Sauerstoff müssten die Hälfte dieser Menge abgeben; wenn sie sich aber mit einander verbinden, so entwickeln sie bei der Bildung von 9 Gr. Wasser eine 30 mal grössere Wärmemenge. Folglich ist der Vorrath an chemischer Energie (d. h. Bewegung der Atome, z. B. Wirbelbewegungen oder andere) viel grösser als der an physikalischer Energie, welche den Mo-

miger Körper angetroffen wird. Wenn daher die spezifische Wärme auch als eines der wichtigen Hilfsmittel zur Beurtheilung der Werthigkeit der Elemente erscheint, so beruht die sichere Bestimmung der Werthigkeit doch hauptsächlich auf dem Gesetz von Avogadro-Gerhardt. Alle anderen Mittel dürfen nur zur Aushilfe und vorläufig benutzt werden, so lange noch keine Möglichkeit vorliegt, direkt zur Bestimmung der Dampfdichte zu schreiten.

Unter den zweiwerthigen Metallen nehmen ihrer Verbreitung in der Natur nach *Magnesium* und *Calcium* die erste Stelle ein, also diejenige, welche unter den einwerthigen Metallen dem Natrium und Kalium zukommt. Diese Zusammenstellung findet ihre Bestätigung in der Wechselbeziehung, die zwischen den Atomgewichten der genannten vier Elemente besteht. Das Atomgewicht des Magnesiums ist 24 und des Calciums 40, während das Atomgewicht des Natriums und Kaliums 23, respective 39 beträgt d. h. das Atomgewicht der beiden letzteren Metalle ist um eine Einheit kleiner, als das der beiden ersteren [9]). Alle vier gehören zu den *leichten Metallen*, denn sie besitzen ein geringes spezifisches Gewicht, durch welches sie sich von den gewöhnlichen allgemein bekannten schweren Metallen unterscheiden (z. B. von Fe, Cu, Ag, Pb), denen ein bedeutend grösseres spezifisches Gewicht zukommt. Das geringe spezifische Gewicht hat zweifellos nicht nur die Bedeutung eines einfachen Merkmals, sondern auch die einer wichtigen Eigenschaft. Alle leichten Metalle besitzen in der That eine Reihe ähnlicher Merkmale, durch welche sie sich den Alkalimetallen nähern, so z. B. zersetzen Magnesium und Calcium Wasser (ohne einen Zusatz von Säure), also analog den Alkalimetallen, nur geht die Zersetzung nicht so leicht vor sich wie beim Einwirken der letzteren. Der Zersetzungprozess ist im Wesentlichen derselbe, z. B: $Ca + 2H^2O = CaH^2O^2 + H^2$, d. h. Wasserstoff wird ausgeschieden und es entsteht das Hydroxyd des betreffenden Metalls. Die Hydroxyde RH^2O^2 des Calciums und Magnesiums sind Basen, die fast alle Säuren sättigen, aber schon nicht mehr in allen Fällen so energisch wirken, wie die Hydroxyde der echten Alkalimetalle; beim Glühen scheiden sie Wasser aus, in welchem sie jedoch nicht so leicht löslich sind, mit Säuren entwickeln sie weniger Wärme und bilden Salze, die unbeständiger sind und sich beim Erhitzen

---

lekeln eigen ist. Die Aenderungen welche dieser Vorrath erleidet, bilden nun die Ursache der chemischen Umwandlungen. Wir stossen hier an die Grenzen unseres gegenwärtigen Wissens, deren Ueberschreitung die Disziplin der Wissenschaft nicht zulässt. Es müssen noch zahlreiche neue wissenschaftliche Entdeckungen gemacht werden, ehe dies möglich werden könnte.

9) Gleichsam als wäre NaH = Mg und KH = Ca, was auch mit der Werthigkeit übereinstimmt. KH enthält zwei einwerthige Elemente und ist eine zweiwerthige Gruppe wie das Element Ca.



leichter zersetzen, als die entsprechenden Salze des Natriums oder Kaliums. $CaCO^3$ und $MgCO^3$ z. B. verlieren beim Erhitzen leicht Kohlensäure; auch die salpetersauren Salze zersetzen sich beim Erhitzen unter Zurücklassung von CaO und MgO. Chlormagnesium und Chlorcalcium scheiden beim Erwärmen mit Wasser HCl aus, wobei die Hydroxyde entstehen, die beim Erhitzen in die Oxyde selbst übergehen. In jeder Hinsicht zeigt sich bereits eine Abnahme der alkalischen Eigenschaften.

Magnesium und Calcium gehören zu den Metallen, welche *Metalle der alkalischen Erden* (Erdalkalimetalle) genannt werden, da sie analog den Alkalimetallen energische Basen bilden und in der Natur als Verbindungen verbreitet sind, aus welchen die unlösliche Masse der Erde besteht; auch besitzen ihre Oxyde RO selbst ein erdartiges Aussehen. Die Erdalkalimetalle bilden viele in Wasser unlösliche Salze, während die entsprechenden Salze der Alkalimetalle gewöhnlich löslich sind; in Wasser fast unlöslich sind z. B. die Salze der Kohlen-, Phosphor- und Borsäure. Dieser Unterschied ermöglicht die Trennung der Erdalkalimetalle von den Alkalimetallen. Wenn einer Lösung, die ein Gemisch von Salzen dieser Metalle enthält, eine Lösung von kohlensaurem Ammonium zugesetzt wird, so entstehen durch doppelte Umsetzung die unlöslichen kohlensauren Salze der Erdalkalimetalle, die in den Niederschlag gehen, während die Alkalimetalle in Lösung bleiben: $RX^2 + Na^2CO^3 = RCO^3 + 2NaX$.

Die Oxyde der Erdalkalimetalle werden öfters durch besondere Namen bezeichnet: MgO nennt man Magnesia oder Bittererde, CaO — Kalk, was der Bezeichnung von K^2O als Kali und von Na^2O als Natron analog ist.

In den Urgesteinen finden sich die Magnesia und der Kalk in Verbindung mit Kieselerde, öfters in wechselnden Mengen, so dass in einigen Fällen der Kalk, in anderen die Magnesia vorwaltet, wobei beide Oxyde, da sie einander ähnlich sind, sich gegenseitig in äquivalenten Mengen ersetzen. Die verschiedenen Arten der *Augite, Hornblenden oder Amphibole* und ähnlicher Minerale, die in fast allen Gebirgsarten vorkommen, enthalten gleichzeitig Kalk, Magnesia und Kieselerde. Die meisten Urgesteine enthalten ausserdem Thonerde, Kali und Natron. Unter dem Einfluss von (CO^2 haltigem) Wasser und Luft erleiden diese Gesteine Veränderungen, wobei Kalk und Magnesia in Lösung gehen, daher sind letztere in jedem Wasser und namentlich im Meerwasser enthalten. Die *kohlensauren Salze* $CaCO^3$ und $MgCO^3$, die in der Natur sehr verbreitet sind, *lösen sich in überschüssigem mit Kohlensäure gesättigtem Wasser* [10]); daher trifft man in der Natur öfters Wasser,

10) Na^2CO^3 und andere kohlensaure Salze bilden mit Kohlensäure saure Salze,



das diese Salze enthält und dieselben beim Verdunsten ausscheidet. 1 Kilogramm mit CO^2 gesättigten Wassers löst übrigens nicht mehr als 3 Gramm $CaCO^3$. Beim Verdunsten scheidet solches Wasser allmählich einen unlöslichen Niederschlag von $CaCO^3$ ab. Es lässt sich mit Bestimmtheit behaupten, dass die Bildung der in der Natur so verbreiteten, aus kohlensauren Salzen des Calciums und Magnesiums bestehenden Ablagerungen gerade in dieser Weise vor sich gegangen ist, denn darauf weist die geschichtete Struktur derselben hin, die nur durch allmählich auf dem Grunde von Meeren vor sich gehende Niederschläge bedingt sein kann. In diesen Niederschlägen finden sich ausserdem öfters Reste von Seethieren und Pflanzen, Muscheln u. s. w. Die sedimentären, aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia bestehenden Gesteine sind die wichtigsten Fundorte des Calciums und Magnesiums. Gewöhnlich waltet in diesen Gesteinen der kohlensaure Kalk vor, da auch in Gebirgsarten und im fliessenden Wasser mehr Kalk, als Magnesia enthalten ist. Die hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk bestehenden geschichteten Gesteine werden *Kalksteine* genannt; zu denselben gehören z. B. der gewöhnliche Fliesenstein, der zum Herstellen von Trottoiren, Steintreppen u. s. w. benutzt wird, und die Kreide. *Dolomite* nennt man Kalksteine, in denen ein bedeutender Theil des Kalks durch Magnesia ersetzt ist. Vom Kalkstein unterscheidet sich der Dolomit durch seine Härte und dadurch, dass er mit Säuren nicht so leicht seine Kohlensäure ausscheidet. Manche Dolomite [11]) enthalten kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia in einer gleichen Anzahl von Molekeln und treten zuweilen in krystallinischem Zustande auf, was leicht zu verstehen ist, da der kohlensaure Kalk selbst in diesem Zustand als *Kalkspath* in der Natur sehr häufig vorkommt. Die natürlich vorkommende krystallinische kohlensaure Magnesia wird *Magnesit* genannt. Die Bildung der krystallinischen Varietäten unlöslicher kohlensaurer Salze erklärt sich durch die Möglichkeit ihrer allmählichen Ausscheidung aus kohlensäurehaltigen Lösungen.

---

welche weniger löslich sind, als die neutralen Salze; hier liegt nun der umgekehrte Fall vor: bei einem Ueberschuss an CO^2 bildet sich ein Salz, das löslicher als das neutrale, aber noch unbeständiger als $NaHCO^3$ ist.

11) Die Bildung der Dolomite lässt sich erklären, wenn wir uns vorstellen, dass die Lösung eines Magnesiumsalzes auf kohlensaures Calcium einwirkt. Durch doppelte Umsetzung kann hierbei kohlensaures Magnesium entstehen und wenn man nun annimmt, dass die Umsetzung nicht vollständig ist, sondern nur bis zu einer bestimmten Grenze geht, so wird ein Gemisch von kohlensaurem Calcium und kohlensaurem Magnesium resultiren. Als Haidinger ein Gemisch von kohlensaurem Calcium $CaCO^3$ mit der Lösung einer äquivalenten Menge von schwefelsaurem Magnesium $MgSO^4$ in einem zugeschmolzenen Rohre auf 200° erhitzte, so ging in der That das Magnesium theilweise in kohlensaures Salz $MgCO^3$ und das Calcium theilweise in Gyps $CaSO^4$ über.

Aus dem Meerwasser (Kap 10) erhält man ausserdem schwefelsauren Kalk und schwefelsaure Magnesia, welche also sowol in Lagern, als auch in Quellen angetroffen werden. Zu bemerken ist, dass das Meerwasser (relativ) ziemlich viel Magnesia enthält, da die schwefelsaure Magnesia und das Chlormagnesium in Wasser löslich sind; der Kalkgehalt dagegen ist gering, denn der schwefelsaure Kalk ist wenig löslich. Wenn daher das Auftreten grosser Lager von schwefelsaurer Magnesia in der Natur nicht zu erwarten ist, so muss im Gegentheil angenommen werden, dass schwefelsaurer Kalk oder *Gyps* $CaSO^4 2H^2O$ in grossen Massen vorkommen wird, was in Wirklichkeit auch der Fall is. Der Gyps bildet zuweilen, wie z. B. an der Wolga, am Don und in den Ostseeprovinzen ungeheure Lager, die sich viele Kilometer weit hinziehen.

In viel geringerer (meistens nur in Bruchtheilen von Procenten, selten in grösserer) Menge gehen Kalk und Magnesia in die *Zusammensetzung des Bodens* ein; ganz ohne Gehalt an diesen Basen kann der Boden keine Pflanzen hervorbringen. Von besonderer Wichtigkeit ist der Kalkgehalt; eine Vergrösserung desselben bedingt gewöhnlich einen reicheren Ernteertrag, obgleich reiner Kalkboden unfruchtbar ist. Man verwendet daher zum Düngen des Bodens sowol den Kalk selbst [12]), als auch Mergel, d. h. mit kohlensaurem Kalk vermengten Thon, der fast überall in der Natur angetroffen wird. Aus dem Boden gelangen der Kalk und die Magnesia (diese in geringerer Menge) *in die Pflanzen*, wo sie in Form von Salzen angetroffen werden. Einige dieser Salze scheiden sich in den Pflanzen im krystallinischen Zustande aus, z. B. das oxalsaure Calcium. Der in den Pflanzen enthaltene Kalk liefert das Material zu den verschiedenen Kalkablagerungen, die so häufig *in den Thieren* aller Klassen angetroffen werden. Die Knochen der höheren Thiere, die Muscheln der Weichthiere, die Skelette der Seeigel und ähnliche feste Ablagerungen von Seethieren enthalten kohlensaure Salze, die Muscheln hauptsächlich kohlensauren Kalk, die Knochen — phosphorsauren Kalk. Einige Kalksteine bestehen fast ausschliesslich aus solchen Ablagerungen. Die Stadt Odessa z. B. befindet sich auf einem solchen aus Muscheln bestehenden Kalksteinboden.

Da der Kalk und die Magnesia in vielen Beziehungen einander so ähnliche Basen sind, so wurde früher lange Zeit hindurch kein

12) Der zweifellos günstige Einfluss den Kalk in seiner Verwendung als Dünger, wenn auch nicht auf jeden, so doch auf solchen Ackerboden ausübt, auf dem längere Zeit hindurch Getreide gebaut wurde, erklärt sich nicht durch den Bedarf der Pflanzen an Kalk, sondern vielmehr durch die chemischen und physikalischen Aenderungen, die der Kalk im Boden hervorruft, in dem er als starke Base die Zersetzung der mineralischen und organischen Bestandtheile des Bodens fördert.



Unterschied zwischen ihnen gemacht. Erst zu Anfang des 18-ten Jahrhunderts wurde die Magnesia zum ersten Male in Italien dargestellt und als Heilmittel benutzt. Black, Bergman und Andere bestätigten dann die Eigenthümlichkeit der Magnesia und unterschieden sie vom Kalk.

Das *metallische Magnesium* (wie auch Ca) lässt sich nicht, wie die Alkalimetalle, durch Glühen von Magnesiumoxyd oder von kohlensaurem Magnesium mit Kohle darstellen [13]); man erhält es aber beim Einwirken des galvanischen Stromes auf geschmolzenes Chlormagnesium (dem hierbei mit Votheil etwas KCl zugesetzt wird). Zuerst ist das metallische Magnesium von Davy und Bussy durch Einwirken von Kaliumdämpfen auf Chlormagnesium dargestellt worden. Gegenwärtig stellt man es in ziemlich bedeutender Menge in derselben Weise (nach Deville) dar, nur wendet man statt des Kaliums Natrium an. Man schmilzt zu diesem Zwecke wasserfreies Chlormagnesium in einem bedeckten Tiegel unter Zusatz von Kochsalz und Fluorcalcium. Diese letzteren werden nur zur leichteren Bildung einer geschmolzenen Masse zugesetzt, welche den Luftzutritt zum sich ausscheidenden Metalle verhindern soll. Auf je fünf Theile Chlormagnesium fügt man, nachdem die Masse geschmolzen und stark erhitzt ist, einen Theil zerkleinerten Natriums zu und rührt um. Die Reaktion verläuft sehr rasch: $MgCl^2 + Na^2 = Mg + 2NaCl$. In grossem Maasstabe wird alsdann das pulverförmige Magnesium bei Weissgluth destillirt. Die Destillation ist nothwendig, um ein vollständig homogenes Metall zu erhalten, denn nur als solches kann das Magnesium gleichmässig verbrennen [14]); dargestellt wird es aber hauptsächlich zu

13) Durch Natrium und Kalium wird die Magnesia MgO nur bei Weissgluth und nur sehr langsam zersetzt, und zwar wahrscheinlich aus folgenden zwei Ursachen. Erstens, weil $Mg + O$ bei ihrer Vereinigung mehr Wärme (gegen 140 Taus. Cal.) entwickeln, als $K^2 + O$ oder $Na^2 + O$ (ungefähr 100 Taus. Cal.) und zweitens weil die Magnesia nicht schmilzt und daher nicht, wie das Natrium oder Kalium auf die Kohle einwirken kann, d. h. die Magnesia kommt nicht in den zur Reaktion erforderlichen beweglichen Zustand. Durch die erstere Ursache allein lässt sich das Ausbleiben der Reaktion zwischen Kohle und Magnesia nicht erklären, da Eisen und Kohle bei ihrer Vereinigung mit Sauerstoff weniger Wärme entwickeln, als Na oder K, und dennoch diese Alkalimetalle verdrängen. Die Zersetzung des Chlormagnesiums durch K oder Na erfolgt nicht nur, weil diese Metalle bei ihrer Vereinigung mit Chlor mehr Wärme entwickeln, als das Magnesium, wenn es sich mit Chlor verbindet ($Mg + Cl^2$ entwickeln 150 und $Na^2 + Cl^2$ ungefähr 195 Taus. Calorien), sondern auch weil beim Glühen sowol $MgCl^2$, als auch das entstehende Doppelsalz schmelzen. Wahrscheinlich wird aber auch die umgekehrte Reaktion stattfinden.

14) Das käufliche Magnesium enthält gewöhnlich etwas *Stickstoffmagnesium* Mg^3N^2 (Deville und Caron) d. h. das Substitutions Produkt des Ammoniaks, das direkt beim Glühen von Magnesium in Stickstoff entsteht und als ein gelbgrünes Pulver erscheint, welches mit Wasser NH^3 und MgO und beim Erhitzen mit CO^2 Cyangas bildet. Vollkommen reines Magnesium erhält man beim Einwirken des galvanischen Stromes.

Beleuchtungszwecken. Das Magnesium ist ein silberweisses Metall, das, im Gegensatz zu den weichen Alkalimetallen, ebenso hart ist, wie die meisten anderen Metalle. Dies ist auch begreifiich, denn das Magnesium schmilzt erst bei etwa 500° und siedet bei 1000°. Es ist hämmerbar und dehnbar wie die gewöhnlichen Metalle, so dass es sich leicht zu Draht und Band ausziehen lässt. Zur Beleuchtung benutzt man meistens Magnesiumband. Von den Alkalimetallen unterscheidet sich das Magnesium dadurch, dass es bei gewöhnlicher Temperatur auf die Feuchtigkeit der Luft nicht einwirkt, also in der Luft fast unverändert bleibt; auch vom Wasser wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, und kann daher leicht ausgewaschen werden (zum Entfernen von NaCl bei der Darstellung des Metalls). Erst bei der Siedetemperatur des Wassers [15]) und besonders bei noch höheren Temperaturen zersetzt das Magnesium Wasser unter Ausscheidung von Wasserstoff, aber die Reaktion verläuft nur schwierig. Es erklärt sich dies durch die Bildung des in Wasser unlöslichen Hydrats MgH^2O^2, welches das Metall bedeckt und vor der weiteren Einwirkung des Wassers schützt. Aus Säuren scheidet das Magnesium leicht Wasserstoff aus und bildet Salze. Entzündet *brennt* es nicht nur im Sauerstoff, sondern auch in der Luft und sogar in CO^2; es entwickelt hierbei ein *blendend weisses Licht* und verbrennt zu einem weissen Pulver von Magnesiumoxyd oder Magnesia. Die Stärke dieses Lichtes ist natürlich dadurch bedingt, dass das Magnesium (24 Gewichtsth.) beim Verbrennen gegen 140 Taus. W. E. entwickelt und das Verbrennungsprodukt die unschmelzbare Magnesia ist, dessen Partikelchen in den Dämpfen des brennenden Magnesiums zum Glühen kommen; es liegen also vollständig die Bedingungen zu einer starken Lichtentwickelung vor. Das Magnesiumlicht enthält viele Strahlen, die chemisch wirken und sich im violetten (und ultravioletten) Theile des Spektrums befinden. Es kann daher das brennende Magnesium als Lichtquelle beim Photographiren benutzt werden [16]).

Infolge seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff reduzirt das Magnesium viele Metalle aus den Lösungen ihrer Salze schon

---

15) Wasserstoffhyperoxyd löst das Magnesium (Weltzien). Die Reaktion ist nicht erforscht.

16) Zum Verbrennen des Magnesiums benutzt man einen besonderen Mechanismus, welcher ähnlich den Werken von Pendeluhren aus einem drehbaren Cylinder besteht, auf dem das Magnesium-Band oder der Draht aufgerollt ist. Setzt man den Cylinder in Bewegung, so wird das Magnesiumband abgewickelt und gleichmässig vorgeschoben und zwar in dem Maasse, wie es verbrennt. Dasselbe erreicht man in besonderen Lampen, in welchen ein Gemisch von Magnesiumpulver mit Sand aus einem trichterförmigen Reservoir allmählich in die Flamme fällt. Zum Photographiren wird am besten Magnesiumpulver in eine farblose (Weingeist- oder Gas-) Flamme eingeblasen.



bei gewöhnlicher Temperatur [17]) z. B. Zn, Fe, Bi, Sb, Cd, Sn, Pb, Cu, Ag u. and.; beim Glühen entzieht Magnesiumpulver den Sauerstoff solchen Oxyden, wie SiO^2, Al^2O^3, B^2O^3 und anderen, so dass man direkt durch Zusammenschmelzen von pulverförmiger Kieselerde mit Magnesium in einem schwer schmelzbaren Probirröhrchen Silicium gewinnen kann [18]). Mit geschmolzenem KHO oder NaHO reagirt das Magnesium unter energischer Entwickelung von Wasserstoff.

Zu den Halogenen ist die Affinität des Magnesiums viel geringer, als zum Sauerstoff [19]), was sich schon daraus ersehen lässt, dass das Magnesium mit einer Jodlösung nur schwach reagirt; dagegen verbrennt es in den Dämpfen von freiem Jod, Brom oder Chlor. Der Charakter des Magnesiums wird auch dadurch bestimmt, dass allen seinen Salzen die Fähigkeit eigen ist, sich mit Wasser bei relativ nicht hohen Hitzegraden zu zersetzen, wobei die Elemente der Säure ausgeschieden werden und das nicht flüchtige, sich in der Hitze nicht verändernde Magnesiumoxyd zurückbleibt. Selbst schwefelsaures Magnesium zersetzt sich bei der Schmelztemperatur des Eisens vollständig unter Zurücklassung von Magnesiumoxyd. Die Zersetzung der Magnesiumsalze geht viel leichter vor sich, als die der Calciumsalze. Das Salz $MgCO^3$ z. B. zersetzt sich vollständig schon bei 170°.

Das *Magnesiumoxyd* oder die *Magnesia* (Bittererde) findet sich in der Natur sowol als Hydrat (das Mineral Brucit MgH^2O^2), als auch wasserfrei (der Periklas MgO). Es ist ein in der Medizin häufig angewandtes Mittel (gebrannte Magnesia, Magnesia usta seu calcinata). Die Magnesia bildet ein weisses, sehr feines und lockeres Pulver vom spez. Gewichte 3,4, das unschmelzbar ist und in der Knallgasflamme kaum zusammenbackt. Bleibt es längere Zeit hindurch in Berührung mit Wasser, so verbindet es sich damit nur sehr langsam zu dem Hydrate $Mg(OH)^2$, welches beim Glühen sehr leicht, noch vor Beginn der Rothgluth, sein Wasser abgibt und wieder in das wasserfreie Oxyd übergeht. Das Magnesiahydrat

17) Nach den Beobachtungen von Maack, Commaille Böttger und and. Die beim Glühen mit Magnesium stattfindenden Reduktionen sind von Geuther, Phipson, Parkinson und Gattermann untersucht worden.

18) Diese Wirkung des metallischen Magnesiums hängt, aller Wahrscheinlichkeit nach, wenn auch nur theilweise (vgl. Anm. 13), sowol von seiner Flüchtigkeit, als auch davon ab, dass das Magnesium bei seiner Vereinigung mit einer bestimmten Sauerstoffmenge mehr Wärme entwickelt als Al, Si, K und andere einfache Körper.

19) Nach Davy findet beim Erhitzen von MgO in Chlor eine vollständige Ersetzung statt, denn das Volum des frei werdenden Sauerstoffs ist zweimal kleiner als das des verschwindenden Chlors. Es ist jedoch wahrscheinlicher, dass infolge der Bildung von Chloroxyd, die Zersetzung der Magnesia nicht zu Ende geht, sondern durch die umgekehrte Reaktion begrenzt wird, wenn kein Ueberschuss an Sauerstoff vorhanden ist, also keine Massenwirkung stattfinden kann.

(Magnesiumhydroxyd) erhält man als eine gallertartige, amorphe Masse beim Vermischen der Lösungen irgend eines Magnesiumsalzes und eines löslichen Alkalis: $MgCl^2+2KHO=Mg(HO)^2+2KCl$. Die Zersetzung geht bis zu Ende und fast alles Magnesium erhält man im Niederschlage, was auf die fast vollständige Unlöslichkeit des Magnesiahydrats in Wasser deutlich hinweist. Ein Theil Magnesiumhydroxyd löst sich erst in 55000 Theilen Wasser. Dennoch reagirt eine solche Lösung alkalisch und gibt z. B. mit einem löslichen phosphorsauren Salze einen Niederschlag des noch weniger löslichen phosphorsauren Magnesiums. Das Magnesiumhydroxyd löst sich nicht nur in Säuren, wobei es Salze bildet, sondern es verdrängt auch einige andere Basen, z. B. Ammoniak aus Ammoniaksalzen beim Kochen. Aus der Luft absorbirt das Magnesiumhydroxyd die Kohlensäure. Alle Magnesiumsalze sind farblos, ebenso wie die Salze des Ca, K und Na, wenn zugleich auch die betreffende Säure farblos ist. Die löslichen Magnesiumsalze besitzen einen bitteren Geschmack; daher hat die Magnesia den Namen *Bittererde* erhalten. Im Vergleich zu den Alkalien ist die Magnesia eine schwache Base, da ihre Salze wenig beständig sind, sie bildet aber leicht basische, dagegen nur schwierig saure Salze; mit Salzen der Alkalimetalle verbindet sie sich zu Doppelsalzen, was überhaupt allen schwachen Basen eigen ist, wie wir weiter bei Betrachtung derselben noch sehen werden.

Die Fähigkeit der Magnesiumsalze Doppelsalze und basische Salze zu bilden, offenbart sich häufig in den Reaktionen derselben. Besonders bemerkenswerth ist die Fähigkeit der Magnesiumsalze zur Bildung von *Doppelsalzen mit Ammoniumsalzen*. Beim Vermischen gesättigter Lösungen von $MgSO^4$ und $(NH^4)^2SO^4$ scheidet sich direkt das krystallinische Doppelsalz $Mg(NH^4)^2(SO^4)^2 6H^2O$ aus [20]). Starke Lösungen des gewöhnlichen kohlensauren Ammoniums lösen MgO und $MgCO^3$ und fällen Krystalle des Doppelsalzes $Mg(NH^4)^2 (CO^3)^2 4H^2O$, dem durch Wasser kohlensaures Ammonium entzogen wird. Im Ueberschusse des Ammoniumsalzes löst sich das Doppelsalz [21]). Wenn daher die Lösung eines Magnesiumsalzes irgend ein Ammoniumsalz, z. B. Salmiak, im Ueberschusse enthält, so wird durch Na^2CO^3 kein kohlensaures Magnesium gefällt. Ein Gemisch der Lösungen von $MgCl^2$ und NH^4Cl scheidet beim Verdunsten und Abkühlen das Doppelsalz $Mg(NH^4)Cl^3 6H^2O$ aus [22]).

---

20) Selbst eine Lösung von NH^4Cl bildet mit $MgSO^4$ dieses Salz. Das spezifische Gewicht desselben ist 1,72; 100 Th. Wasser lösen bei 0°—9,0 und bei 20° 17,9 Th. des wasserfreien Doppelsalzes. Das Wasser entweicht vollständig bei 130°.

21) Es ist dies ein Beispiel des Einflusses der Massenwirkung: das Doppelsalz wird durch Wasser zersetzt, während der Theil der Lösung, der sich bei dieser Zersetzung bildet, in Wasser vollständig löslich ist.

22) Fügt man zur $MgCl^2$-Lösung überschüssiges Ammoniak, so scheidet sich im

Ebenso wie Ammoniumsalze können auch Kaliumsalze mit den Magnesiumsalzen in Verbindung treten [23]). In den Salzlagern von Stassfurt findet sich das Doppelsalz $MgKCl^3 6H^2O$, welches *Karnallit* genannt wird [24]). Dasselbe bildet sich beim Abkühlen einer gesättigten Lösung von KCl mit überschüssigem $MgCl^2$. Eine gesättigte Lösung von $MgSO^4$ löst K^2SO^4 und eine gesättigte Lösung dieses letzteren Salzes löst wieder festes $MgSO^4$. Aus solchen Lösungen krystallisirt das Doppelsalz $K^2Mg(SO^4)^2 6H^2O$ aus, welches ganz analog dem oben erwähnten schwefelsauren Ammonium-Magnesium ist [25]).

Niederschlage nur die Hälfte des Magnesiums aus: $2MgCl^2 + 2NH^4OH = Mg(OH)^2 + MgNH^4Cl^3 + NH^4Cl$. Eine NH^4Cl-Lösung scheidet mit MgO Ammoniak aus und bildet eine Lösung desselben Salzes: $MgO + 3NH^4Cl = MgNH^4Cl^3 + H^2O + 2NH^3$.

Von den Ammonium-Magnesiumdoppelsalzen ist das der Phosphorsäure $MgNH^4PO^4 6H^2O$ in Wasser fast unlöslich, auch in Gegenwart von Ammoniak (im Liter lösen sich 0,07 g des Salzes). In Form dieses Salzes wird das Magnesium sehr oft aus Lösungen gefällt, in denen es durch Ammoniumsalze gelöst ist. Da nun der Kalk durch Ammoniumsalze nicht in Lösung gehalten wird, sondern ausgefällt werden kann, z. B. durch Soda, so lässt sich auf Grund dieses verschiedenen Verhaltens leicht die *Trennung* von CaO und MgO ausführen.

23) Die Natur der Doppelsalze und die Ursache ihrer Bildung lässt sich verstehen, wenn man annimmt (was übrigens das Wesen der Sache nicht vollständig umfasst), dass dem einen Metalle der Doppelsalze (z. B. dem K) die Fähigkeit zukommt, leicht saure Salze zu bilden, während das andere (z. B. das Mg) leicht basische Salze bilden kann, dass also im ersteren die Eigenschaften energischer basischer Elemente vorherrschen, während im letzteren diese Eigenschaften so schwach hervortreten, dass die Salze desselben den Charakter von Säuren besitzen. (Die Salze des Magnesiums oder Aluminiums wirken in vielen Fällen wie Säuren). Wenn nun die Salze der beiden Metalle mit einander in Verbindung treten, so werden die entgegengesetzten Eigenschaften der Salze gleichsam kompensirt.

24) Zugleich mit dem Karnallite (vergl. Kap. 10 Anm. 13 und Kap. 13) findet sich auch viel Kainit $KMgCl(SO^4)3H^2O$, ein Doppelsalz, das 2 Metalle und 2 Halogene enthält; das spez. Gewicht desselben beträgt 2,13 und die Löslichkeit 79,6 Th. in 100 Th. Wasser bei 18°.

25) Die Bestandtheile einiger Doppelsalze diffundiren mit verschiedener Geschwindigkeit, so dass die diffundirte Lösung die beiden Salze in einem anderen Mengenverhältnisse enthält, als die ursprüngliche Lösung des Doppelsalzes. Es weist dies auf eine stattfindende Zersetzung durch Wasser hin. Dieser Zersetzung unterliegen nach Rüdorff (1888) alle Doppelsalze, die dem Karnallite, dem $MgK^2(SO^4)^2 6H^2O$ und den Alaunen ähnlich sind. Dagegen diffundiren solche Salze wie der Brechweinstein, die Doppelsalze der Oxalsäure und die Doppelcyanide, ohne hierbei zu zerfallen, was aller Wahrscheinlichkeit nach sowol von der relativen Diffusions-Geschwindigkeit der das Doppelsalz bildenden Bestandtheile, als auch von der Affinität der letzteren zu einander bedingt wird. Das komplizirte Gleichgewicht, das sich zwischen dem Wasser, den einzelnen Salzen MX und NY und dem Doppelsalz MNXY herstellt, sind schon theilweise erklärt, (wie weiter unten gezeigt werden wird), aber nur in den Fällen, wo heterogene Systeme vorliegen, (d. h. wenn einer der Bestandtheile sich im festen Zustand aus der flüssigen Lösung ausscheidet); unerklärt bleiben dagegen die Fälle des Gleichgewichts in homogenen, flüssigen Mitteln (in Lösungen), da diese Fälle die Theorie der Lösungen selbst betreffen, welche gegenwärtig noch nicht abgeschlossen ist. (Kap. 1, Anm. 19 und and). In Bezug auf

Die nächsten Analoga des Magnesiums bilden ähnliche krystallinische Doppelsalze, die in derselben Form (des monoklinen Systems) krystallisiren, dieselbe Zusammensetzung besitzen, leicht (unter 140°)

die heterogene Zersetzung von Doppelsalzen ist es längst bekannt, dass solchen Salzen wie Karnallit und $K^2Mg(SO^4)^2$ durch Wasser, wenn dieses in zum Lösen ungenügender Menge zugesetzt wird, das löslichere Magnesiumsalz entzogen wird. Zur vollständigen Sättigung von 100 Th. Wasser sind vom (wasserfreien) Salze $K^2Mg(SO^4)^2$ bei 0°—14,1 Th. erforderlich, bei 20°—25 Th. und bei 60°—50,2 Th., während 100 Th. Wasser bei 0°—27 Th. $MgSO^4$, bei 20°—36 Th. und bei 60°—55 Th. lösen, wenn man vom wasserfreien Salze ausgeht. (Anm. 27).

Von allen Gleichgewichtssystemen, welche sich in Lösungen von Doppelsalzen herstellen, ist bis jetzt dasjenige am meisten erforscht, das aus Wasser, Na^2SO^4, $MgSO^4$ und dem von diesen letzteren gebildeten und mit 4 oder $6H^2O$ krystallisirenden Doppelsalze $Na^2Mg(SO^4)^2$ besteht. Das Krystallhydrat $Na^2Mg(SO^4)^2 4H^2O$ findet sich in Stassfurt und scheidet sich aus vielen Salzseen des Gouvernements Astrachan aus, woher es die Benennung **Astrachanit** erhalten hat. Das spez. Gewicht der monoklinen Krystalle dieses Krystallhydrats beträgt 2,22. Wird es gepulvert und mit der (nach der weiter angeführten Gleichung) erforderlichen Menge Wasser gemischt, so erstarrt es wie Alabaster zu einer festen Masse, wenn die Temperatur *unter* 22° liegt (van't Hoff und van Deventer 1886 Bakhuis Roozeboom 1887), wenn sie aber diesen *Uebergangspunkt* (point de transition) übersteigt, so findet zwischen dem Doppelsalze und dem Wasser die Reaktion: $MgNa^2 2(SO^4) 4H^2O + 13H^2O = Na^2SO^4 10H^2O + MgSO^4 7H^2O$ nicht statt, d. h man erhält nicht das erstarrte Gemisch von Glaubersalz und Bittersalz. Wenn man das Gemisch der Lösungen (äquivalenter Mengen) dieser Salze eindampft und, um die Entstehung einer übersättigten Lösung zu verhindern, sowol Krystalle des Astrachanits, als auch der beiden einzelnen Salze, die aus letzterem entstehen können, zusetzt, so bildet sich bei Temperaturen über 22° ausschliesslich Astrachanit (der auf diese Weise auch dargestellt wird); bei niederen Temperaturen dagegen scheiden sich die Salze des Mg und Na^2 gesondert aus. Beim Vermischen äquivalenter Mengen von Glauber- und Bittersalz in festem Zustande tritt bei Temperaturen unter 22° keine Veränderung ein, während bei höheren Temperaturen Astrachanit und Wasser entstehen. Das dem Molekulargewichte (in Grammen) entsprechende Volum von $Na^2SO^4 10H^2O$ ist $\frac{322}{1,46} = 220,5$ CC.; von $MgSO^4 7H^2O = \frac{246}{1,68} = 146,4$ CC; folglich muss das Gemisch äquivalenter Mengen ein Volum von 366,9 CC einnehmen. Das Volum des Astrachanits ist aber $\frac{334}{2,22} = 150,5$ und das von $13H^2O = 234$; die Summe ist also $=$ 380,5 CC. Es lässt sich daher in einem entsprechenden Apparate (eine Art von Thermometer, das mit Oel und dem Gemisch von gepulvertem Bitter- und Glaubersalz gefüllt ist) die Bildung des Astrachanits leicht verfolgen; dass dieselbe unter 22° nicht eintritt, über 22° aber um so schneller verläuft je höher die Temperatur ist, lässt sich nach der eintretenden Volumänderung feststellen. Bei der Uebergangstemperatur ist die Löslichkeit des Astrachanits und des Gemisches der dasselbe bildenden Salze die gleiche, während bei höherer Temperatur die Lösung, die mit dem Gemische der beiden einzelnen Salze gesättigt ist, in Bezug auf den Astrachanit, als übersättigt erscheint; bei niederen Temperaturen ist dagegen die mit Astrachanit gesättigte Lösung wieder in Bezug auf die beiden einzelnen Salze übersättigt, wie dies mit besonderer Ausführlichkeit von Karsten, Deakon und and. dargethan worden ist. Nach Roozeboom können zwei Lösungen des Doppelsalzes, welche ihrer Zusammensetzung nach die möglichen Grenzen bilden, existiren; man erhält sie durch Lösen des Doppelsalzes, das mit dem einen oder dem anderen seiner Bestandtheile gemischt ist. Van't Hoff zeigte ausserdem, dass das Streben zur Bildung von Dop-

ihr Krystallisationswasser vollständig verlieren und den schwefelsauren Salzen entsprechen, als deren Typus das *schwefelsaure Magnesium* (Magnesiumsulfat) $MgSO^4$ erscheint [26]). Dieses Salz findet sich in Stassfurt als *Kieserit* $MgSO^4H^2O$, krystallisirt aber aus seiner Lösung gewöhnlich mit einem Gehalt von sieben Molekeln Wasser $MgSO^47H^2O$; aus einer gesättigten Lösung scheidet es sich mit sechs Wassermolekeln aus $MgSO^46H^2O$, beim Abkühlen unter 0° krystallisirt es mit 12 Molekeln Wasser und eine Lösung von der Zusammensetzung $MgSO^424H^2O$ erstarrt vollständig bei —5° [27]).

---

pelsalzen einen deutlichen Einfluss auf den Verlauf der doppelten Umsetzungen ausübt, denn das Gemisch $2MgSO^47H^2O + 2NaCl$ geht bei Temperaturen über 31° in $MgNa^22(SO^4)4H^2O + MgCl^26H^2O + 4H^2O$ über, während unter 31° diese doppelte Umsetzung nicht stattfindet, was auf die oben angegebene Weise bewiesen werden kann.

Die hier angeführten Beispiele offenbaren den innigen Zusammenhang, der sowol zwischen der Temperatur und der Bildung, als auch zwischen der Temperatur und der Zustandsänderung von Stoffen besteht. Wir stossen also auf dieselben Begriffe, die Deville in Bezug auf die Dissoziation entwickelte, nur sind diese Begriffe hier erweitert, um den Uebergang des festen Zustandes in den flüssigen und umgekehrt erklären zu können. Gleichzeitig offenbart sich aber auch die wichtige Rolle, welche das Wasser bei der Bildung von Verbindungen spielt und es zeigt sich, dass die Affinität zum Krystallisationswasser ihrem Wesen nach der Affinität der Salze zu einander und folglich auch der Affinität der Säuren zu Basen ähnlich ist, da (vom Grade der Affinität, d. h. der quantitativen Seite abgesehen) ein wesentlicher Unterschied zwischen der Bildung von Doppelsalzen und der Bildung von Salzen selbst nicht vorhanden ist. Wenn aus NaHO und NHO^3—$NaNO^3$ und Wasser entstehen, ist die Erscheinung ihrem Wesen nach dieselbe, wie bei der Entstehung des Astrachanits aus $Na^2SO^410H^2O$ und $MgSO^47H^2O$. In beiden Fällen wird Wasser ausgeschieden, und hierdurch die Aenderung im Volume bedingt.

26) Dieses Salz und besonders sein Krystallhydrat mit 7 Wassermolekeln ist als Bittersalz, Epsomit oder englisches Salz bekannt und wird seit Langem als Abführungsmittel benutzt. Das Bittersalz scheidet sich beim Verdunsten von Meerwasser und vieler Salzquellen aus und wird leicht aus Magnesia und Schwefelsäure dargestellt. Bei der Gewinnung von CO^2 aus Magnesit $MgCO^3$ und Schwefelsäure, bleibt eine Lösung von $MgSO^4$ zurück. Wenn Dolomit, ein Gemisch von $MgCO^3$ und $CaCO^3$, so lange mit Salzsäure, behandelt wird, bis mehr als die Hälfte desselben sich löst, so geht hauptsächlich $CaCO^3$ in Lösung, während $MgCO^3$ ungelöst bleibt und durch Einwirken von Schwefelsäure in $MgSO^4$ übergeführt werden kann.

27) Das wasserfreie Magnesiumsulfat $MgSO^4$ (dessen spez. Gew. 2,61 ist) zieht in feuchter Luft $7H^2O$ an; beim Erhitzen in Wasserdämpfen oder in HCl gibt es H^2SO^4 ab; mit Kohle reagirt es entsprechend der Gleichung: $2MgSO^4 + C = 2SO^2 + CO^2 + 2MgO$. Das schwefelsaure Salz, das eine Wassermolekel enthält (der Kieserit) $MgSO^4H^2O$ (vom spez. Gewicht 2,56) löst sich nur schwer in Wasser und bildet sich beim Erwärmen der anderen Krystallhydrate bis auf 135°. Das 6 Wassermolekeln haltende Salz ist dimorph. Wenn eine bei ihrer Siedetemperatur gesättigte Lösung von Magnesiumsulfat abgekühlt wird, ohne dass Krystalle des Salzes mit 7 Wassermolekeln hineingelangen können, so krystallisirt das Salz $MgSO^46H^2O$ in Krystallen des *monoklinen* Systems aus, die ebenso unbeständig sind, wie das Salz $Na^2SO^47H^2O$ (vergl. pag. 556) (Löwel, Marignac); setzt man aber der Lösung beim Abkühlen einige dem quadratischen Systeme angehörende, prismatische Krystalle von schwefelsaurem Kupfer-Nickel zu, dessen Zusammensetzung MSO^46H^2O ist, so setzt sich an diesen Krystallen das Salz $MgSO^46H^2O$ gleichfalls in prisma-

Wasser und $MgSO^4$ können auf diese Weise mehrere bestimmte mehr oder weniger stabile Gleichgewichtssysteme bilden; auf eines derselben lässt sich auch das Doppelsalz $MgSO^4K^2SO^46H^2O$ zurückführen, um so mehr als es $6H^2O$ enthält und $MgSO^4$ das beständigste System mit $7H^2O$ bildet, so dass das Doppelsalz als dieses Krystallhydrat des schwefelsauren Magnesiums (mit 7 Wassermolekeln), in welchem eine Molekel H^2O durch die Molekel K^2SO ersetzt ist, betrachtet werden kann [28]).

---

tischen Krystallen des *quadratischen* Systems an (Lecoq de Boisbaudran). Die gewöhnlichen, dem *rhombischen* Systeme angehörenden Krystalle des Bittersalzes $MgSO^47H^2O$, deren spez. Gewicht 1,69 beträgt, entstehen, wenn Magnesiumsulfatlösungen bei Temperaturen unter 30° krystallisiren.

In der Leere oder bei 100° verlieren diese Krystalle $5H^2O$, bei 132° – $6H^2O$ und bei 200° alle $7H^2O$ (Graham). Bringt man in die gesättigte Lösung Krystalle von Eisen- oder Kobaltvitriol, so bilden sich *hexagonale* Krystalle des Salzes mit 7 Wassermolekeln, die sich in einem unbeständigen Gleichgewichtszustand befinden und bald trübe werden, da sie wahrscheinlich in die beständigere gewöhnliche Form des Bittersalzes übergehen (Lecoq de Boisbaudran). Durch Abkühlen gesättigter Lösungen unter 0° erhielt Fritsche ein Gemisch von Eiskrystallen mit Magnesiumsulfat-Krystallen, die 12 Wassermolekeln enthielten und schon bei Temperaturen über 0° leicht zerfielen. Nach Guthrie scheiden schwache $MgSO^4$-Lösungen beim Abkühlen so lange Eis aus, bis die Zusammensetzung $MgSO^424H^2O$ erreicht wird und die Lösung dann bei—5,3° vollständig zum Kryohydrat erstarrt (pag. 111). Die Temperatur der Eisbildung wird nach de Coppet und Rüdorff durch jeden Gewichtstheil des Salzes mit 7 Wassermolekeln auf 100 Theile Wasser um 0,073° erniedrigt. Diese Zahl führt (vergl. Kap. 1. Anm. 49) sowol *beim Salze mit 7 Wassermolekeln, als auch beim wasserfreien Salze zu $i=1$;* woraus deutlich zu ersehen ist, dass nach der Temperatur der Eisbildung über den Verbindungszustand, in welchem sich eine gelöste Substanz befindet, nicht geurtheilt werden kann.

Die Löslichkeit der verschiedenen Krystallhydrate des schwefelsauren Magnesiums ändert sich, nach Löwel, ebenso, wie die Löslichkeit von Na^2SO^4 und Na^2CO^3 (Kap. 12. Anm. 7 und 18). Auf 100 Theile lösen sich in Gegenwart des Salzes mit $6H^2O$ 40,75 Th. $MgSO^4$, des hexagonalen Salzes mit $7H^2O$ 34,67 Th und in Gegenwart der gewöhnlichen Krystalle des $7H^2O$ enthaltenden Salzes nur 26 Th. $MgSO^4$; d. h. für das gewöhnliche Salz erscheinen die Lösungen der übrigen Krystallhydrate als übersättigte Lösungen.

Alles dieses zeigt, wie viele verschiedenartige mehr oder weniger beständige Gleichgewichtszustände zwischen Wasser und einer darin gelösten Substanz eintreten können (vergl. Kap. 1).

Die Lösung von sorgfältig gereinigtem $MgSO^4$ in Wasser reagirt nach Stscherbakow auf Lackmus alkalisch und auf Phenolphtaleïn sauer.

Das spezifische Gewicht der Lösungen einiger Magnesium- und Calciumsalse, auf 15°/4° reduzirt, wenn Wasser bei 4° = 1000, ergibt sich aus Folgendem:

$$MgSO^4 : s = 9992 + 99{,}89\ p + 0{,}553\ p^2$$
$$MgCl^2 : s = 9992 + 81{,}31\ p + 0{,}372\ p^2$$
$$CaCl^2 : s = 9992 + 80{,}24\ p + 0{,}476\ p^2$$
$$15^\circ\ ds/dt = -(1{,}5 + 0{,}12\ p) \text{ für } CaCl^2.$$

28) Graham unterschied sogar in dem 7 Wassermolekein enthaltenden Magnesiumsulfate die letzte Molekel des Krystallisationswassers als eine solche, die sich durch Salze ersetzen lässt, indem er hervorhob, dass die dem Salze $MgK^2(SO^4)^2 6H^2O$ analogen Doppelsalze beim Erwärmen auf 135° alles Wasser verlieren, während das Bittersalz $MgSO^47H^2O$ hierbei nur $6H^2O$ verliert. Pickering zeigte übri-

Eine sehr bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit der Magnesia, ebenso wie auch anderer schwacher Basen, namentlich solcher, die mehrwerthigen Metallen entsprechen, ist die *Fähigkeit zur Bildung basischer Salze.* So energische und einwerthigen Metallen entsprechende Basen wie Kali und Natron bilden keine basischen, wol aber saure Salze, während das Magnesium gerade basische Salze, namentlich mit schwachen Säuren leicht bildet; manche Oxyde, z. B. CaO und PbO bilden noch viel häufiger basische Salze. Beim Vermischen kalter Lösungen von $MgSO^4$ und Soda bildet sich ein gallertartiger Niederschlag des basischen Salzes $Mg(OH)^2 4MgCO^3 9H^2O$, wobei aber nicht alles Magnesium ausfällt, denn ein Theil desselben bleibt als saures Doppelsalz in Lösung. Ein noch basischeres Salz erhält man beim Zusetzen von Soda zu einer siedenden $MgSO^4$-Lösung: $4MgSO^4 + 4Na^2CO^3 + 4H^2O = 4Na^2SO^4 + CO^2 + Mg(OH)^2 3MgCO^3 3H^2O$. Dieses basische Salz ist das gewöhnliche, als *weisse Magnesia* (Magnesia alba) bekannte Heilmittel, das in sehr leichten, lockeren Stücken im Handel zu haben ist. Bei geringer Aenderung der Temperatur und der Zersetzungs-Bedingungen erhält man andere basische Salze. Jedoch lässt sich durch solche Fällungen nicht das *neutrale Salz* $MgCO^3$ (Magnesiumcarbonat) darstellen, das in der Natur als Magnesit angetroffen wird und Rhomboëder vom spezifischen Gewichte 3,056 bildet. Die Bildung der verschiedenen basischen Salze weist eigentlich darauf hin, dass das Wasser das zunächst entstehende neutrale Salz zersetzt. Das neutrale kohlensaure Magnesium lässt sich auch auf künstlichem Wege darstellen, wenn man die Lösung von basischem kohlensaurem Magnesium in kohlensäurehaltigem Wasser langsam verdunsten lässt, denn CO^2 ist eines der beim Einwirken von Wasser entstehenden Zersetzungsprodukte von $MgCO^3$. Das Salz scheidet sich hierbei mit einem Gehalt an Wasser aus; dampft man aber die Lösung in einem Kohlensäurestrome ein, so erhält man das wasserfreie Salz, das sogar krystallinisch und an der Luft ebenso unveränderlich ist, wie das natürliche Magnesiumcarbonat [29]). Die zersetzende Wirkung des Wassers auf Magnesiumsalze, welche direkt von den schwachen basischen Eigenschaften der Magnesia abhängt [30]) offenbart sich am deutlichsten im *Chormagnesium* $MgCl^2$

---

gens, dass solche Doppelsalze sich leicht zersetzen, und dass die Bildung derselben unter geringer Wärmeentwickelung erfolgt. Ueberhaupt wird bei der Addition von Krystallisationswasser immer wenig Wärme entwickelt (vergl. Kap. 1. Anm. 56).

29) Die Krystallform des auf diese Weise erhaltenen wasserfreien Salzes unterscheidet sich von der des natürlichen Salzes. Ersteres erscheint in Rhomboëdern, die den Kalkspathrhomboëdern ähnlich sind, letzteres in rhombischen Prismen, in denen das Calciumcarbonat als Aragonit krystallisirt (vergl weiter unten).

30) Das schwefelsaure Magnesium geht in manche Reaktionen ein die der Schwefelsäure selbst eigen sind. Wenn z. B. ein inniges Gemisch äquivalenter



(Magnesiumchlorid). Dieses Salz ist, wie wir sahen (Kap. 10), im Meerwasser enthalten [31]) und bleibt beim Verdunsten desselben in den letzten Mutterlaugen zurück. Beim Abkühlen der genügend konzentrirten Laugen scheidet sich das Krystallhydrat $MgCl^2 6H^2O$ aus [32]), wird aber weiter (über 106°) erwärmt, so scheidet sich zugleich mit Wasser auch HCl aus, so dass zuletzt Magnesia mit einer geringen Menge von $MgCl^2$ zurückbleibt [33]). Es lässt sich also durch einfaches Eindampfen wasserfreies Chlormagnesium nicht darstellen. Versetzt man aber die $MgCl^2$-Lösung mit Salmiak oder Chlornatrium, so wird selbst nach vollständiger Eindampfung kein Chlorwasserstoff ausgeschieden und die zurückbleibende Masse löst sich wieder vollständig in Wasser. Bedingt wird dies natürlich durch die Affinität des Chlormagnesiums zum zugesetzten Chlormetalle. Dieses Verhalten ermöglicht nun die Darstellung des wasserfreien Chlormagnesiums aus seiner wässerigen Lösung, denn setzt man derselben Salmiak (im Ueberschuss) zu und dampft ein, so erhält man im Rückstand das wasserfreie Doppelsalz $MgCl^2 2NH^4Cl$, das beim Erhitzen auf (460°) allen Salmiak verliert und eine geschmolzene Masse von wasserfreiem Chlormagnesium zurück lässt. Dasselbe lässt sich auch durch direkte Vereinigung von Chlor mit Magnesium und durch Einwirken von Chlor auf Magnesiumoxyd darstellen; im letzteren Falle scheidet sich Sauerstoff aus. Die Reaktion verläuft noch leichter, wenn *Magnesia mit Kohle in einem Chlorstrome geglüht wird*, wobei die

---

Mengen von wasserhaltigem Magnesiumsulfat und Natriumchlorid bis zur Rothgluth erhitzt wird, so scheidet sich ebenso Chlorwasserstoff aus, wie beim Einwirken von Schwefelsäure auf Kochsalz: $MgSO^4 + 2NaCl + H^2O = Na^2SO^4 + MgO + 2HCl$. In ähnlicher Weise scheidet das Magnesiumsulfat aus salpetersauren Salzen Salpetersäure aus. Im Gemisch mit Kochsalz und Manganhyperoxyd entwickelt es Chlor. Zu galvanischen Batterien, z. B. in dem bekannten Meidinger'schen Elemente benutzt man anstatt Schwefelsäure Bittersalz. Aus den angeführten Beispielen geht deutlich hervor, wie ähnlich die Reaktionen von Säuren denen von Salzen sind namentlich wenn letztere so schwache Basen wie MgO enthalten.

31) Da im Meerwasser Salze von der Zusammensetzung MCl und MgX^2 enthalten sind, so muss sich darin, nach Berthollet's Lehre, auch $MgCl^2$ finden.

32) Wie die Krystallhydrate von Natriumsalzen oft $10H^2O$ enthalten, so findet man in vielen Krystallhydraten von Magnesiumsalzen $6H^2O$.

33) Am einfachsten lässt sich diese Zersetzung als Resultat der beiden entgegengesetzten Reaktionen: $MgCl^2 + H^2O = MgO + 2HCl$ und $MgO + 2HCl = MgCl^2 + H^2O$ oder als Folge einer Vertheilung zwischen O und Cl^2 einerseits und von H^2 und Mg andererseits betrachten. Dann erklärt es sich auch gemäss der Lehre Berthollet's, dass eine grosse Masse von Chlorwasserstoff MgO in $MgCl^2$ und eine grosse Masse von Wasser $MgCl^2$ in MgO überführt. Die Grenze der Umkehrbarkeit bezeichnet das Krystallhydrat $MgCl^2 6H^2O$. Es können aber auch intermediäre Gleichgewichtssysteme in Form von basischen Salzen existiren. Beim Vermischen von geglühter Magnesia mit einer $MgCl^2$-Lösung vom spez. Gewicht 1,2 entsteht ein erstarrendes basisches Salz, das bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser fast gar nicht zersetzt wird (vergl. beim Zink).

Kohle natürlich zum Entziehen des Sauerstoffs dient. Diese Methode ist auch zur Darstellung solcher Chlormetalle anwendbar, die noch schwerer als das Magnesiumchlorid wasserfrei zu erhalten sind. Das wasserfreie Chlormagnesium bildet eine farblose, durchsichtige Masse, die aus biegsamen krystallinischen Blättern mit Perlmutterglanz besteht. Bei schwacher Rothgluth (bei 708°) schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit. Mit Wasser zusammengebracht erwärmt es sich sehr bedeutend, was auf die starke Affinität des Salzes zum Wasser hinweist [34]). In trocknem Zustande ist es beständig, aber beim Einwirken von Feuchtigkeit wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise zersetzt unter Bildung von Chlorwasserstoff.

Das *Calcium* und seine Verbindungen zeigen in vielen Beziehungen eine grosse Aehnlichkeit mit den Magnesiumverbindungen, weisen aber auch nicht wenige, scharf zu unterscheidende Merkmale auf [35]). Im Allgemeinen verhält sich das Calcium zum Magnesium ebenso wie das Kalium zum Natrium. Das metallische Calcium ist von Davy, analog dem Kalium, beim Einwirken des galvanischen Stromes auf Chlorcalcium in Quecksilberlösung dargestellt worden; Calciumoxyd lässt sich weder durch Kohle, noch durch Eisen zersetzen und auf $CaCl^2$ wirkt selbst metallisches Natrium nur schwierig ein. Dagegen gelingt die Zersetzung des $CaCl^2$ leicht durch den galvanischen Strom [36]) und auch die Zersetzung des Jodcalciums, wenn es mit metallischem Natrium erhitzt wird. Wie Wasserstoff, Kalium und Magnesium, so bildet auch das Calcium ein Jodid, in welchem die Bindung mit dem Jod schwächer ist als die Bindung mit Chlor (und Sauerstoff); daher erleidet auch das Calciumjodid Zersetzungen, denen das Chlorid und das Oxyd des Calciums nur schwer unterliegen [37]). Das *metallische Calcium* besitzt eine gelbe

34) Nach Thomsen beträgt die Wärmeentwickelung bei der Vereinigung von $MgCl^2$ mit $6H^2O$ 33 Tausend Calorien und beim Lösen in überschüssigem Wasser 36 Taus. Cal.

35) Zur Trennung von Kalk und Magnesia lassen sich, ausser der in Anmerkung 22 angegebenen, noch viele andere Methoden anwenden. Erwähnenswerth ist die Methode, die auf dem verschiedenen Verhalten der beiden Basen zu einer wässrigen Zuckerlösung beruht: das Kalkhydrat löst sich darin in bedeutender Menge (indem besondere Verbindungen entstehen), während die Magnesia unlöslich ist. Wenn daher das durch Glühen von Dolomit erhaltene Gemisch von Kalk und Magnesia, nach dem Löschen durch Wasser, mit einer 10 procentigen Zuckerlösung behandelt wird, so lässt sich aller Kalk in Lösung bringen und dann mittelst CO^2 als $CaCO^3$ ausfällen. Durch einen Zusatz von Zucker (Sirup) zu dem bei Bauten verwendeten Kalke wird, wie ich mich selbst überzeugte, die bindende Kraft des Mörtels bedeutend erhöht. In Indien und Japan ist dies, wie ich gehört, schon seit Langem in Gebrauch.

36) Caron erhielt übrigens beim Schmelzen von $CaCl^2$ mit Zn und Na eine Legirung von Zn und Ca, aus welcher bei Weissglühhitze das Zink sich verflüchtigte und Calcium zurückblieb.

37) Jodcalcium (Calciumjodid) lässt sich durch Sättigen von Kalk mit Jodwas-

Färbung und einen bedeutenden Metallglanz, den es in trockner Luft nicht verliert; sein spezifisches Gewicht ist 1,58. Es zeichnet sich durch seine bedeutende Dehnbarkeit aus; schmilzt bei Rothgluth, wobei es sich entzündet und mit sehr heller Flamme verbrennt, da sich pulverförmiges, unschmelzbares Calciumoxyd ausscheidet. Nach der beim Verbrennen des Calciums entstehenden grossen Flamme zu urtheilen, muss man annehmen, dass das Metall sich hierbei verflüchtigt. Durch Wasser wird das Calcium schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt und an feuchter Luft oxydirt es sich, aber nicht so schnell, wie Natrium. Beim Verbrennen von Calcium entsteht das Oxyd desselben, das unter dem Namen Kalk oder *Aetzkalk* CaO allgemein bekannt ist. In der Natur findet sich dieses Oxyd nicht im freien Zustande, denn es ist eine energische Base und trifft überall mit Substanzen von sauren Eigenschaften zusammen, mit denen es sich zu Salzen verbindet. Meistens kommt der Kalk in Verbindung mit Kieselerde oder als kohlensaures und schwefelsaures Salz vor. Beim Erhitzen von kohlensaurem und salpetersaurem Kalk findet Zersetzung statt und man erhält Kalk. Aus dem kohlensauren Salze, das in der Natur so verbreitet ist, wird der Kalk gewöhnlich auch dargestellt. Der kohlensaure Kalk dissoziirt beim Erhitzen: $CaCO^3 = CaO + CO^2$. Diese Zersetzung wird gewöhnlich bei Rothglühhitze und in Gegenwart von Wasserdämpfen oder im Strome eines indifferenten Gases, durch Brennen von Kalkstein in Haufen oder in besonderen Oefen, Kalköfen, ausgeführt [38]).

serstoffsäure darstellen; dasselbe ist ein in Wasser sehr leicht lösliches Salz (1 Th. des Salzes löst sich bei 20° schon in 0,49 Th. Wasser und bei 43° in 0,35 Th.), das an der Luft zerfliesst und dem Chlorcalcium sehr ähnlich ist. Beim Eindampfen seiner Lösung bleibt das Jodcalcium fast unverändert und schmilzt beim Erhitzen ebenso wie Chlorcalcium; es lässt sich daher aus einer Lösung leicht wasserfrei erhalten. Beim Schmelzen von wasserfreiem Jodcalcium in einem gut bedeckten eisernen Tiegel mit der äquivalenten Natriummenge erhält man Jodnatrium und metallisches Calcium (Liés-Bodart). Nach einem Vorschlag von Dumas wird diese Reaktion in einem geschlossenem Raume unter Druck ausgeführt.

38) In Schachtöfen, die periodisch oder ununterbrochen wirken und Kalköfen genannt werden. Die cylindrischen periodisch wirkenden Kalköfen werden abwechselnd mit Schichten von Brennmaterial und Kalkstein beschickt. Die Zersetzung des letzteren geschieht durch die beim Verbrennen des ersteren sich entwickelnde Hitze. Der gewonnene Kalk wird aus dem Ofen, nachdem sich derselbe etwas abgekühlt, herausgenommen, worauf der Ofen von Neuem beschickt werden kann. Die ununterbrochen wirkenden Kalköfen (Fig. 123) nehmen nur den Kalkstein auf während das Brennmaterial in besonderen Oefen verbrannt wird, aus denen man die Flamme in den Kalkofen schlagen lässt wo sie dann die Zersetzung des Kalksteines bewirkt. Die Beschickung geschieht in der Weise, dass von oben aus fortwährend frischer Kalkstein zugeschüttet wird, während der entstehende Kalk aus dem unteren Theil des Ofens herausgenommen werden kann.

Zur Darstellung von Kalk können nicht alle Kalksteine benutzt werden, da manche derselben Beimengungen, hauptsächlich Thon, Dolomit und Sand enthalten.

Das Calciumoxyd, d. h. der ungelöschte Kalk (vom spezifischen Gewicht 3,15) ist eine bei der stärksten Hitze unverändert bleibende Substanz [39]); man benutzt ihn daher als feuerfestes Material. Aus Kalk konstruirte Deville seinen Ofen zum Schmelzen von

---

Beim Brennen geben solche Kalksteine entweder halb zusammengeschmolzene Massen oder unreinen Kalk, der *magerer Kalk* genannt wird, zum Unterschiede von dem aus reinen Kalksteinen entstehenden *fetten* Kalke. Letzterer zerfällt beim Einwirken von Wasser vollständig zu einem feinen Pulver. das zu vielen Zwecken benutzt werden kann, zu welchen der magere Kalk nicht anwendbar ist. Einige Arten des mageren Kalks werden übrigens (vergl. das Kap. über Kieselerde) zur Darstellung von hydraulischen Cementen benutzt, die unter Wasser erhärten (Wassermörtel).

Zur Gewinnung von vollständig reinem Kalke müssen natürlich möglichst reine Materialien angewandt werden. Im Laboratorium benutzt man zu diesem Zwecke Marmor oder Muscheln, welche aus fast reinem kohlensaurem Calcium bestehen. Dieselben werden zuerst in einem Schmelzofen erhitzt, dann mit etwas Wasser begossen und von Neuem in einem Tiegel heftig geglüht. Rascher erhält man reinen Aetzkalk durch Erhitzen von salpetersaurem Calcium CaN^2O^6. Dieses Salz bildet sich leicht beim Lösen von Kalksteinen in Salpetersäure. Die hierbei entstehende Lösung kocht man zuerst mit etwas Kalk, um die in Wasser unlöslichen Oxyde des Eisens und Aluminiums zu fällen (die fast in jedem Kalksteine vorkommen) und lässt dann das salpetersaure Calcium auskrystallisiren; beim Erhitzen zerfällt letzteres: $CaN^2O^6 = CaO + 2NO^2 + O^2$.

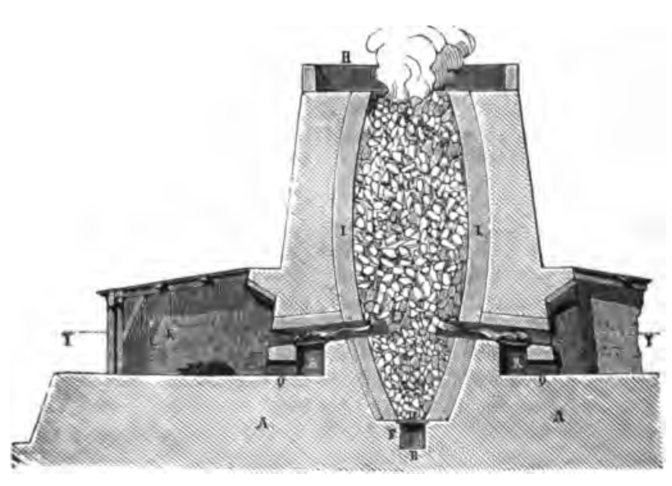


Fig. 128. Kontinuirlich wirkender Kalkofen. Beim Kalkbrennen wird der Kalkstein in den Schacht von oben durch die Gicht eingebracht und durch vier seitliche Feuerungen erhitzt. *D* ist der Rost, *BF* der Raum, in welchen der Kalk aus dem Ofen gezogen wird, *K* der Raum für die Heizer, *M* die Schüröffnung zur Feuerung und *QR* der Aschenfall. 1/200.

Bei der Zersetzung von kohlensaurem Calcium behält der entstehende Aetzkalk das Aussehen der betreffenden Kalkstücke, da die Bindung der Kalk-Partikelchen durch das Glühen nicht aufgehoben wird. Dieses ist ein charakteristisches Merkmal des **ungelöschten Kalkes**, d. h. des frisch geglühten, der an der Luft noch keine Veränderung erlitten hat. Derselbe zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfällt allmählich zu Pulver; bei längerem Liegen an der Luft zieht er auch Kohlensäure an, nimmt dabei an Volum zu, geht aber nicht vollständig in das kohlensaure Salz über, sondern bildet eine Verbindung dieses letzteren mit Aetzkalk.

39) Bei Weissglühhitze wird der Aetzkalk durch Kaliumdämpfe zu metallischem Calcium reduzirt; beim Glühen in Chlorgas scheidet er Sauerstoff aus. Schwefel, Phosphor und and. werden beim Erhitzen vom Kalke absorbirt.

Platin und zur Destillation von Silber durch die beim Verbrennen von Knallgas entstehende Hitze. Das Kalkhydrat oder Calciumhydroxyd CaH^2O^2 (vom spez. Gewicht 2,07) ist die gewöhnlichste der alkalischen Substanzen. Es wird hauptsächlich zur Herstellung von Mörtel oder als Bindemittel von Sand, Steinen und Ziegeln benutzt. Das Erhärten des Mörtels beruht grösstentheils auf einer Absorption von CO^2 [40]). Der Aetzkalk wirkt, wie die Alkalien, auf viele animalische und vegetabilische Stoffe ein und findet daher eine ausgedehnte Anwendung, z. L. zum Verseifen von Fetten und in der Landwirthschaft zur Beschleunigung der Zersetzung in den sogenannten Komposten oder Gemischen von pflanzlichen und thierischen Abfällen, die zum Düngen des Bodens benutzt werden. Das Kalkhydrat verliert sein Wasser schon bei schwachem Erhitzen (bei 530°), nicht aber bei 100°. Beim Vermischen mit Wasser bildet der Aetzkalk eine teigige Masse, den Kalkbrei, und bei überschüssigem Wasser die *Kalkmilch*; beim Umrühren mit Wasser bleibt nämlich der Aetzkalk in der Flüssigkeit lange suspendirt und ertheilt ihr ein milchiges Aussehen. Ausserdem ist er aber auch direkt in Wasser löslich, und wenn auch nur unbedeutend, so doch in solchem Verhältnisse, dass die Lösung, das *Kalkwasser*, durch CO^2 gefällt wird und eine deutlich alkalische Reaktion besitzt. Ein Theil Aetzkalk löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 800 Th. Wasser. Bei 100° sind aber zum Lösen von CaO schon gegen 1500 Th. Wasser erforderlich; daher wird

40) Hauptsächlich wird der Kalk mit Wasser und Sand gemischt, als **Mörtel** oder **Cement** zum Verkitten von Steinen und Ziegeln verbraucht. Der Sand ist zur innigeren Bindung der Steine nothwendig, da ohne denselben beim Verdampfen des Wassers das Volum des Kalkes so bedeutend abnimmt dass in der Masse Risse entstehen und der Kalk theilweise zu Pulver zerfällt. Der mit dem Kalke vermischte Sand beugt nun dieser Zerbröckelung vor, indem die einzelnen Theilchen, aus denen der Sand besteht, sich mit dem Kalke verkitten und beim Trocknen eine zusammenhängende Masse bilden. Der Erhärtungsprozess des Mörtels besteht zunächst in einer direkten Verdampfung des Wassers und einer Krystallisation des Kalkhydrats; in Folge dessen hält der Mörtel die einzelnen Steine und Sandtheilchen ebenso zusammen, wie der Leim—zusammengeleimte Holzstücke. Die hierdurch bedingte Erhärtung ist aber anfangs gering, wie durch direkte Versuche nachgewiesen werden kann, erst später wird sie grösser infolge weiterer Veränderungen des Kalkes, bei welchen kohlensaure, kieselsaure und ähnl. Kalksalze entstehen, die sich durch ihr starkes Adhäsionsvermögen auszeichnen. Mit der Zeit unterliegt der Kalk theilweise der Einwirkung der Kohlensäure der Luft, wobei kohlensaurer Kalk entsteht; jedoch geht hierbei nicht mehr als die Hälfte des Kalks in $CaCO^3$ über. Ausserdem wirkt der Kalk auch noch auf die Kieselerde der Ziegel ein, wobei allmählich neue, theilweise fein krystallinische Bildungen entstehen, welche dem Mörtel eine fortwährend zunehmende Festigkeit verleihen. Auf diese Weise (und nicht durch die grössere Fertigkeit früherer Zeiten, wie zuweilen angenommen wird) erklärt es sich, dass das Mauerwerk von Gebäuden, die mehrere Jahrhunderte alt sind, eine so bedeutende Festigkeit besitzt. Ueber die hydraulischen Cemente vergl. das Kap. über Kieselerde.



Kalkwasser beim Kochen trübe. Beim Eindampfen von Kalkwasser in einem luftleeren Raume scheidet sich das Kalkhydrat in sechsseitigen Krystallen aus [41]). Versetzt man Kalkwasser mit Wasserstoffhyperoxyd, so scheiden sich feine Krystalle von Calciumhyperoxyd, $CaO^2 8H^2O$ aus. Diese letztere Verbindung ist sehr unbeständig und zersetzt sich, analog dem Baryumhyperoxyd, beim Erwärmen. Als energische Base verbindet sich der Aetzkalk mit allen Säuren und bildet in dieser Beziehung den Uebergang von den wahren Alkalien zu der Magnesia. Viele Calciumsalze (der Kohlen-, Phosphor-, Bor- und Oxalsäure) sind in Wasser unlöslich; ausserdem ist auch das schwefelsaure Calcium nur wenig löslich. Als eine im Verhältniss zur Magnesia energischere Base bildet der Aetzkalk Salze CaX^2, die sich von den Magnesiumsalze MgX^2 durch ihre Beständigkeit unterscheiden; basische Salze und Doppelsalze bildet der Kalk nicht so leicht, wie die Magnesia.

Ebenso wie sich Sauerstoff und Wasserstoff nur bei höheren Temperaturen verbinden, wird auch *vom Aetzkalk bei gewöhnlicher Temperatur trocknes Kohlensäuregas nicht absorbirt*, was bereits Scheele bekannt war. Nach Schuljatschenko findet selbst bei 360° noch keine Absorption statt. Dieselbe erfolgt erst bei Rothgluth [42]), aber auch dann entsteht nur ein Gemisch von

---

41) Die durchsichtigen, glänzenden Krystalle des Kalkhydrats, die sich in den hydraulischen (Portland) Cementen bilden, sind von Glinka gemessen worden.

42) Durch das Erhitzen wird ein Stoff in den Zustand gebracht, der zur Reaktion erforderlich ist. Es ist anzunehmen, dass beim Erwärmen eines Stoffes nicht nur der Zusammenhang der ihn bildenden Partikelchen oder die Kohäsion der Molekeln sich ändert (dieselbe verringert sich gewöhnlich), und dass die Bewegung oder der Energievorrath der Molekeln zunimmt, sondern dass auch die Bewegung der Atome selbst in den Molekeln eine Aenderung erleidet. Dieselben Aenderungen müssen auch beim Lösen und überhaupt bei Vereinigungen stattfinden, denn eine gelöste oder in Verbindung getretene Substanz, z. B. Kalk, der in Wasser gelöst oder damit verbunden ist, wirkt auf Kohlensäure ebenso ein, wie beim Erwärmen. Zum Verständniss der chemischen Erscheinungen ist es wichtig, sich diesen Parallelismus zu verdeutlichen. Unter Zugrundelegung desselben erklärt sich z. B. die Beobachtung Rose's, dass (bei langsamer Diffusion der Lösungen von $CaCl^2$ und Na^2CO^3) aus schwachen Lösungen Aragonit, aus starken dagegen Kalkspath entsteht. Das Verdünnen wirkt hier ebenso, wie das Erwärmen, denn aus erwärmten Lösungen scheidet sich das Calciumcarbonat immer als Aragonit aus. Besonders lehrreich erscheint auch der hierauf bezügliche Versuch Kuhlmann's, nach welchem wasserfreies (vollkommen trocknes) Baryumoxyd auf Schwefelsäuremonohydrat H^2SO^4 (das weder H^2O noch SO^3 enthält) nicht einwirkt; aber schon die Berührung des Gemisches mit einem erhitzten oder feuchten Gegenstande genügt, um die ganze Masse sofort in die heftigste Reaktion zu bringen, die ihrem Wesen nach einer Verbrennung gleichkommt.

Der Einfluss des Lösens auf den Verlauf einer Reaktion lässt sich durch den folgenden, lehrreichen Versuch demonstriren. In eine tubulirte Retorte, die mit einem in Quecksilber tauchenden Rohre verbunden und in deren Tubulus ein mit Wasser gefüllter Scheidetrichter eingestellt wird, bringt man Kalk oder Baryumoxyd. Beim Füllen der Retorte mit trocknem CO^2 findet keine Absorption statt;

CaO mit $CaCO^3$ (Rose). Dagegen wird von gelöschtem Kalke und Kalkwasser CO^2 rasch und vollständig absorbirt. Diese Erscheinungen stehen mit der **Dissoziation des kohlensauren Calciums** in Zusammenhang, welche von Debray (1867) erforscht wurde und zwar unter dem Einfluss des von Henry Saint Claire Deville in die Wissenschaft eingeführten Begriffs der Dissoziation. Da nicht flüchtige Körper keine Dampftension besitzen, so zeigt auch das $CaCO^3$ bei gewöhnlicher Temperatur keine Dissoziationstension für CO^2. Anders verhält es sich bei Temperaturen, bei denen seine Zersetzung beginnt. Wie einem jeden flüchtigen Körper bei jeder Temperatur seine grösstmögliche Dampftension zukommt, so entspricht auch dem $CaCO^3$ seine **Dissoziationstension**, und zwar beträgt dieselbe bei 770° (der Siedetemperatur des Cd) ungefähr 85 *mm* (Quecksilbersäule) und bei 930° (Siedetemperatur des Zn) 520 mm. Bei grösserer Tension findet keine Verdampfung, sowie auch keine Zersetzung statt. Beim Erhitzen von Kalkspathkrystallen bis auf die Siedetemperatur des Zinks (930°) in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas bei Atmosphärendruck (760 mm) geht nach Debray auch nicht die geringste Zuersetzung vor sich, während schon bei bedeutend niedrigerer Temperatur das kohlensaure Calcium vollständig zersetzt werden kann, wenn nur die Tension des CO^2 geringer als die der Dissoziation ist, was man entweder direkt durch Auspumpen des Kohlensäuregases oder durch Beimischen eines anderen Gases, also indem man den von CO^2 ausgeübten Druck vermindert, erreichen kann [43]). Es ist dies ganz analog dem Trocknen von Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man den Wasserdampf durch Absorption oder durch den Strom eines anderen Gases entfernt. Auf diese Weise kann man bei einer bestimmten Temperatur, welche höher sein muss, als die des Beginns der Dissoziation, aus $CaO + CO^2$ — $CaCO^3$ erhalten und umgekehrt auch $CaCO^3$ in $CaO + CO^2$ zersetzen [44]). Bei gewöhnlicher Temperatur

---

lässt man aber aus dem Scheidetrichter vorsichtig etwas Wasser auf das ungelöschte Oxyd fliessen, so kann man leicht alles CO^2 absorbiren lassen und in der Retorte einen (mit Wasserdampf gefüllten) leeren Raum herstellen, der sich durch das Aufsteigen des Quecksilbers bemerkbar machen wird. In Gegenwart von Wasser ist die Absorption vollständig, während beim Glühen des trocknen Oxyds die Dissoziationsspannung des CO^2-Gases vorhanden bleibt. Beide Erscheinungen zeigen also eine gewisse Aehnlichkeit, weisen aber auch einen Unterschied auf, der dadurch bedingt wird, dass $CaCO^3$ bei niederen Temperaturen nicht dissoziirt, infolge dessen CO^2 in wässriger Lösung vollständig absorbirt werden kann.

43) Schon längst ist durch Versuche festgestellt, dass man aus nicht vollständig gebranntem Kalke, wenn man ihn mit Wasser anfeuchtet und von Neuem brennt, leicht alle Kohlensäure austreiben kann, und dass man im Allgemeinen die Zersetzung von $CaCO^3$ durch Einblasen von Luft oder Dampf oder selbst von Verbrennungsgasen aus feuchtem Brennmaterial beschleunigen kann, da man auf diese Weise den Partialdruck verringert.

44) Bis zur Einführung der Deville'schen Dissoziationstheorie erklärte man sich

geht die erstere Reaktion nicht vor sich, da auch die letztere nicht stattfindet. Auf diese Weise erklären sich von einem allgemeinen

---

solche Zersetzungen durch die Annahme, dass dieselben bei einer bestimmter Temperatur beginnen und durch Steigerung der Temperatur beschleunigt werden, aber man hielt es nicht für möglich, dass bei derselben Temperatur, bei welcher die Zersetzung vor sich geht, auch die Vereinigung stattfinden kann. Berthollet und Deville verdankt die Wissenschaft die Einführung des Begriffs des Gleichgewichts und die Aufklärung des Wesens der umkehrbaren Reaktionen. Natürlich ist noch bei weitem nichts Alles aufgeklärt, denn es müssen noch die Fragen über die Geschwindigkeit der Reaktionen, die Vollständigkeit der Berührung u. s. w. in Betracht gezogen werden, aber ein wichtiger Schritt in das Gebiet der chemischen Mechanik ist gethan und man kann auf dem eingeschlagenen Wege weiter fortschreiten, da viele Daten bereits in dem Sinne, der durch die Lehren Berthollet's und Deville's gegeben ist, bearbeitet worden sind. An der Ausarbeitung der Fragen, welche die Dissoziation betreffen, haben, ausser Deville selbst, besonders die französischen Chemiker Debray, Troost, Lemoine, Hautefeuille, Le-Chatelier und andere mitgewirkt.

Um zu zeigen, dass die Erscheinungen des Verdampfens und der Dissoziation einander vollkommen ähnlich sind, genügt es, abgesehen vom bereits Mitgetheilten, zu erwähnen, dass die Wärmemenge, die bei der Zersetzung eines dissoziirenden Körpers absorbirt wird, nach dem Gesetze der Aenderung des Dissoziationsdruckes ebenso berechnet werden kann, wie man auf Grund des zweiten Gesetzes der mechanischen Wärmetheorie die latente Verdampfungswärme des Wassers berechnet, wenn man die von der Temperatur bedingte Aenderung des Druckes kennt. Diese Abhängigkeit lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$424\ L = T\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D}\right)\frac{d(p)}{d(t)},$$

in welcher L die latente Verdampfungswärme, 424 das mechanische Wärmeäquivalent, T die absolute Temperatur der Umwandlung: $T = 273 + t$, d das Gewicht eines Kubikmaasses der Substanz vor und D nach der Umwandlung in Dampf ist; $\frac{1}{d} - \frac{1}{D}$ entspricht daher der *Aenderung des Volums*, die bei der Umwandlung vor sich geht, und $\frac{d(p)}{d(t)}$ ist der Differentialquotient von p (Druck) durch t (Temperatur) oder die Aenderung des Druckes (in Gewichts- und Längeneinheiten ausgedrückt) dividirt durch die Aenderung der Temperatur. Beim Wasserdampf beträgt, bei Annahme der Meter- und Kilogramm-Einheiten, nach den Daten des 1-sten Kapitels, wenn $t = 100°$, d. h. $T = 373°$ ist, die Aenderung des Volums 1,652 (da ein Kubikmeter Wasserdampf bei 100° 0,605 Kilo und ein Kubikmeter Wasser bei 100°—960 Kilo wiegt). Der Werth von $\frac{dp}{dt}$ für Wasserdampf bei 100° ergibt sich daraus, dass bei Aenderung der Temperatur um 1° die Tension des Wasserdampfes bei 100° sich um 27 Millimeter Quecksilbersäule ändert. Hieraus folgt, dass die Grösse der Druckänderung in Kilogrammen auf den Quadratmeter = 0,027. 13595 = 367 ist. Der Werth des zweiten Theils der Gleichung beträgt folglich 374. 1,652. 367 = 226144 und der des ersten Theils 536. 424 = 227264, d. h. beide Theile sind in den Genauigkeitsgrenzen der Daten gleich. Daher lässt sich die Wärmemenge L, die bei der Verdampfung verbraucht wird, bestimmen, wenn die Aenderung der Tension und der Dichte bekannt ist. Dasselbe bezieht sich auch auf die Dissoziation. Als Beispiel führen wir die Daten an, welche Troost und Hautefeuille für Wasserstoff-Kalium und -Natrium erhielten: t ist die Temperatur und h der entsprechende Dissoziationsdruck in Millim. Quecksilbersäule.

t =	330°	340°	350°	360°	400°	430°
K^2H, h =	45	58	72	98	548	1100
Na^2H, h =	28	40	57	75	447	910

Gesichtspunkte aus die wichtigsten Erscheinungen im Verhalten des Aetzkalks zum Kohlensäuregas [45]).

Das **kohlensaure Calcium** (oder der kohlensaure Kalk, Calciumcarbonat) $CaCO^3$, aus welchem, wie bereits gesagt, die verschiede-

---

Hieraus folgt, das bei 350° für K^2H die 1° entsprechende Druckzunahme annähernd 2 Millim. Quecksilbersäule beträgt oder dass das Produkt = 27 Kilo auf den Quadratmeter ist. Die Grösse der Volumänderung ergibt sich, wenn man weiss, dass das Gewicht eines Kubikmeters Wasserstoff bei 350° unter 72 Millim. Druck = 0,0037 Kilo ist. Folglich beträgt die Aenderung des Volums annähernd 270. Da $t = 350°$, so ist $T = 623°$ und aus der Gleichung ergibt sich für L ein 10 Tausend Calorien nahe kommender Werth, d. h. bei der Bildung des Wasserstoffkaliums, wenn nach der Aenderung des Dissoziationsdruckes desselben geurtheilt wird, werden auf jedes Gramm addirten Wasserstoffs ungefähr 10 Taus. Calorien entwickelt. Durch Versuche ist diese Zahl nicht kontrolirt worden. auch die Zahl der 13 Taus, Cal. nicht, die sich für die Bildung von Na^2H bei 300° berechnen, dagegen stimmen die von Montier aus den Daten von Troost für den Dissoziationsdruck des Wasserstoffpalladimus (bei 20°) berechneten 4,1 Calorien vollkommen mit den direkten Resultaten von Favre überein, aus denen hervorgeht, dass jedes Gramm Wasserstoff, das sich mit Palladium verbindet, bei gewöhnlicher Temperatur 4,174 Calorien entwickelt. Es lassen sich daher *bei der Dissoziation, wie auch bei der Verdampfung, ein und dieselben Begriffe der mechanischen Wärmetheorie anwenden.* Die bei der Absorption von Wasserstoff sich entwickelnde Wärme hängt natürlich nicht nur von dem physikalischen Prozesse der Verdichtung des Gases, sondern auch von der Bildung einer neuen chemischen Verbindung ab, was schon daraus zu ersehen ist, dass verschiedene Metalle bei der Absorption eines Grammes Wasserstoff verschiedene Wärmemengen entwickeln und zwar: Pd 4, K 10, Na 13, und Pt 20 Calorien. Man darf daher aus der Uebereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Daten nicht auf eine Identität, sondern nur auf eine Analogie der Dissoziationserscheinung mit der Verdampfung schliessen.

45) Aber auch gegenwärtig ist die Frage über die Bildung eines basischen kohlensauren Calciums noch unentschieden. Nach einigen Daten zu schliessen, kann bei erhöhter Temperatur nicht nur $CaCO^3$, sondern auch ein basisches Salz entstehen, was jedoch von einigen Beobachtern bestritten wird. Wahrscheinlich wird das Verhalten von CaO zu CO^2 durch die Gegenwart des Wassers komplizirt, denn das Vorhandensein einer Anziehung zwischen $CaCO^3$ und Wasser ergibt sich aus der Bildung des **Krystallhydrats** $CaCO^3 5H^2O$ (Pelouze, Salm-Horstmar), das in rhombischen Prismen vom spezifischen Gewicht 1,77 krystallisirt und bei 20° alles Wasser verliert. Dieses Krystallhydrat entsteht, wenn eine Lösung von Kalk in Zuckerwasser längere Zeit hindurch an der Luft stehen bleibt und allmählich CO^2 anzieht, oder wenn eine solche Lösung mit CO^2 ungefähr bei 3° gesättigt wird. Andererseits bildet sich in wässriger Lösung wahrscheinlich auch das **saure Salz** $CaH^2(CO^3)^2$, was aus zweierlei Gründen anzunehmen ist, erstens weil CO^2-haltiges Wasser $CaCO^3$ löst, und zweitens besonders desswegen, weil aus den Untersuchungen von Schlösing (1872) hervorgeht, dass z. B. bei 16° ein Liter Wasser in einer Atmosphäre von CO^2 (unter 0,984 Atm. Druck) 1,086 Gr. $CaCO^3$ und ausserdem noch 1,778 Gr. CO^2 löst, was der Bildung von $CaCO^3$ und der Lösung von CO^2 im übrigen Wasser entspricht. Nach Caro kann ein Liter Wasser bis zu 3 Gr. $CaCO^3$ lösen, wenn der Druck des CO^2 bis auf 4 und mehr Atmosphären gesteigert wird. An der Luft scheiden solche Lösungen CO^2 aus, wobei das $CaCO^3$ ausfällt, eine Erscheinung, die in vielen Quellen vor sich geht. Auf derselben beruht auch die Entstehung der Tuffe, Kalkstalaktite und ähnlicher Bildungen aus Wasser, das $CaCO^3$ und CO^2 in Lösung enthält. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen sich in einem Liter Wasser nicht mehr als 13 Milligramm $CaCO^3$,

nen Kalksteine, der Marmor u. s. w. bestehen, findet sich in der Natur auch im krystallinischen Zustande und kann als Beispiel der unter dem Namen **Dimorphismus** bekannten Erscheinung dienen, da es in zwei verschiedenen Krystallformen auftritt. Als **Kalkspath** bildet es Kombinationen des rhomböedrischen Systems (sechsseitige Prismen, Rhomboëder u. s. w.). Der Kalkspath hat das spezifische Gewicht 2,7 und zeichnet sich durch seine Spaltbarkeit nach den Flächen des Rhomboëders aus, dessen Winkel 105° betragen. Der vollkommen durchsichtige isländische Spath zeigt doppelte Strahlenbrechung (und wird daher öfters zu physikalischen Apparaten benutzt). In seiner anderen Krystallform erscheint das kohlensaure Calcium $CaCO^3$ als **Aragonit**, der im rhombischen System krystallisirt und das spezifische Gewicht 3,0 besitzt. Künstlich erhält man das Calciumcarbonat durch langsame Krystallisation: bei gewöhnlicher Temperatur in Krystallen des rhomboëdrischen Systems, beim Erwärmen dagegen in Aragonit-Krystallen. Es lässt sich daher annehmen, dass der Kalkspath einer niederen und der Aragonit einer höheren Krystallisations-Temperatur entspricht [46]).

Das **schwefelsaure Calcium** (Calciumsulfat) kommt in der Natur in Verbindung mit zwei Molekeln Wasser, als Gyps $CaSO^4 2H^2O$, am häufigsten vor. Bei schwachem Erhitzen verliert [47]) der Gyps beide Wassermolekeln und geht in wasserfreien oder geb-

46) Beim Ausscheiden aus seinen Lösungen hat das kohlensaure Calcium im ersten Momente ein gallertartiges Aussehen, was annehmen lässt, dass es im kolloïdalen Zustande erscheint. Mit der Zeit wird es krystallinisch. Auf den kolloïdalen Zustand des $CaCO^3$ lässt sich aus den folgenden Beobachtungen schliessen. Nach Famintzin kann sich nämlich das kohlensaure Calcium unter gewissen Bedingungen in Form von Körnern ausscheiden, welche die der Stärke eigene geschichtete Struktur zeigen, was nicht nur an und für sich, sondern auch als Beispiel der Darstellung einer Mineralsubstanz in einer solchen Form, in welcher bis jetzt nur organische, in den Pflanzen gebildete Substanzen auftraten, von Interesse ist. Ferner lässt sich hieraus schliessen, dass die Formen (Zellen, Gefässe, Körner) der Pflanzen- und Thiersubstanzen, in welchen sich diese in den Organismen befinden. nicht etwas nur den Organismen Eigenes darstellen, sondern als das Resultat der besonderen Bedingungen erscheinen, unter denen sich diese Substanzen bilden. Traube und darauf Monier und Vogt erhielten (1882) durch langsames Ausscheiden von Niederschlägen (indem sie mit kiesel- und kohlensaurem Natrium auf schwefelsaure Salze verschiedener Metalle einwirkten) unter dem Mikroskope Bildungen, die in allen Beziehungen wie Pflanzenzellen aussahen. Infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser kann das kohlensaure Calcium leicht aus jedem anderen Calciumsalze durch Zusetzen der Lösung eines kohlensauren Alkalisalzes dargestellt werden; man kann es z. B. durch kohlensensaures Ammonium ausfälllen.

47) Nach Le Chatelier (1888) verliert der Gyps bei 125° $1\frac{1}{2}$ H^2O, d. h. es bildet sich $H^2O2CaSO^4$, und erst bei 194° entweicht alles Wasser.

Nach Shenstone und Cundall (1888) beginnt der Gyps in trockner Luft sein Wasser schon bei 70° zu verlieren. Beim Erwärmen von Gyps mit Wasser in geschlossenen Gefässen auf 150° bildet sich gleichfalls die Verbindung $H^2O2CaSO^4$ (Hoppe-Seyler).

rannten Gyps über, welcher als Alabaster in grossen Mengen zu Stukkaturarbeiten verbraucht wird. Die Anwendung beruht darauf, dass der gebrannte, gepulverte und durchgesiebte Gyps mit Wasser [48]) einen flüssigen leicht zu formenden Teig bildet, der nach kurzer Zeit unter schwachem Erwärmen zu einer festen Masse erstarrt, indem $CaSO^4$ sich wieder mit Wasser zu $CaSO^4 2H^2O$ verbindet. Der aus Alabaster und Wasser angerührte Teig ist ein mechanisches Gemenge, während beim Erhärten eine chemische Verbindung von $CaSO^4$ mit $2H^2O$ entsteht, welche als $S(OH)^6$, wo zwei Wasserstoffatome durch ein zweiwerthiges Calciumatom ersetzt sind, betrachtet werden kann. Der natürliche Gyps erscheint in farblosen oder bunt geaderten, marmorähnlichen Massen, zuweilen auch in vollkommen farblosen Krystallen vom spez. Gewicht 2,33. Der halbdurchsichtige, Selenit genannte Gyps wird, wie der Marmor, zum Ausmeisseln verschiedener Gegenstände benutzt. In der Natur findet sich ausserdem, zuweilen neben Gyps, das wasserfreie schwefelsaure Calcium $CaSO^4$, welches **Anhydrit** genannt wird. Der Anhydrit, dessen spez. Gewicht 2,97 ist, kann sich nicht direkt mit Wasser verbinden; hierdurch unterscheidet er sich von dem wasserfreien Salze, das man durch schwaches Glühen des Gypses erhält. Sehr stark geglühter Gyps verdichtet sich und verliert die Fähigkeit, sich mit Wasser zu erhärten (todtgebrannter Gyps). Der Uebergang des Gypses in den Anhydrit geht sogar beim Erwärmen in Wasser vor sich, wenn die Temperatur auf 150° erhöht wird. 1 Theil $CaSO^4$ löst sich bei 0° in 525 Th. Wasser, bei 38° in 466 Th. und bei 100° in 571 Th. Am löslichsten ist der Gyps bei 36°, was analog der Löslichkeit von Na^2SO^4 ist [49]).

---

48) Zu Stukkaturarbeiten wird dem Gyps gewöhnlich noch Kalk und Sand zugesetzt, weil dann die Masse härter wird und nicht so schnell erstarrt. Bei der Verarbeitung zu Marmorimitationen setzt man dem Alabaster Leim zu und unterwirft dann die erhärtete Masse einer Politur. Der sogen. todtgebrannte Gypse ist unbrauchbar, da ihm, ebenso wie dem natürlichen Anhydrite, die Fähigkeit, sich mit Wasser zu verbinden abgeht. Wenn die Molekeln eines Körpers in eine krystallinische oder überhaupt verdichtete Masse übergehen, so muss dies offenbar auf die chemische Reaktionsfähigkeit desselben von Einfluss sein; mit besonderer Deutlichkeit lässt sich dieser Einfluss an Metallen beobachten, wenn sie in verschiedener Form (als Pulver, Krystalle, geschmiedete Massen, u. s. w.) in Betracht kommen.

49) Gyps, namentlich bei 120° entwässerter, bildet in Bezug auf $CaSO^4 2H^2O$ leicht übersättigte Lösungen, welche auf 110 Th. Wasser bis zu 1 Th. $CaSO^4$ enthalten können (Marignac). Schwache Salzsäure löst Gyps beim Sieden zu $CaCl^2$ auf. Ueber das Verhalten des Gypses zu kohlensauren Alkalien vergl. Kap. 10. Durch Alkohol wird Gyps aus wässrigen Lösungen gefällt, da schwefelsaure Salze in Alkohol überhaupt wenig löslich sind.

Wie alle schwefelsauren Salze, gibt auch der Gyps beim Glühen mit Kohle derselben seinen Sauerstoff ab und geht in Schwefelcalcium über.

Das schwefelsaure Calcium kann, analog dem $MgSO^4$, auch Doppelsalze bilden, doch entstehen diese viel schwerer und sind chemisch wenig beständig. Sie ent-

Da der Kalk eine energischere Base als die Magnesia ist, so wird auch das **Chlorcalcium** (Calciumchlorid) $CaCl^2$ durch Wasser schwerer zersetzt als das Chlormagnesium. Beim Eindampfen von $CaCl^2$-Lösungen scheidet sich nur wenig HCl aus und durch Eindampfen in einem Chlorwasserstoffstrome lässt sich leicht wasserfreies Chlorcalcium erhalten, das bei 719° schmilzt. Aus wässrigen Lösungen scheidet sich das Krystallhydrat $CaCl^2 6H^2O$ vom Schmelzpunkte 28° aus [50]).

Wie dem Kalium K=39 (und Natrium=23) seine nächsten Analoga Rb=85 und Cs=133 entsprechen, und ausserdem Li=7, so entsprechen auch dem Calcium Ca=40 (und Magnesium=24) die nächsten Analoga: Strontium Sr=87 und Baryum Ba=137, und

---

halten, wie überhaupt alle Doppelsalze, weniger Krystallisationswasser, als die sie zusammensetzenden Salze. Rose, Phillips, Schott, Zepharovich, Struve, Ditte und andere erhielten das Salz $CaK^2(SO^4)^2H^2O$, z. B. durch Vermischen von Gyps mit der äquivalenten Menge K^2SO^4 und Wasser; dieses Gemisch erstarrt zu einer homogenen Masse. Fritsche erhielt das entsprechende Natriumsalz im wasserhaltigen (mit $2H^2O$) und im wasserfreien Zustande durch Erwärmen eines Gemisches von Gyps mit gesättigter Na^2SO^4-Lösung. Das wasserfreie Salz $CaNa^2(SO^4)^2$ findet sich in der Natur als *Glauberit*. Auch den *Gaylussit* $CaNa^2(CO^3)^2 5H^2O$ stellte Fritsche dar, indem er frisch gefälltes $CaCO^3$ mit einer gesättigten Na^2CO^3-Lösung behandelte.

50) Das Chlorcalcium hat das spezifische Gewicht 2,20 und, wenn es geschmolzen ist, 2,13; die Krystalle $CaCl^2 6H^2O$ zeigen das spez. Gew. 1,69. Wenn das Volum dieser Krystalle bei 0° = 1, so ist es bei 29° = 1,020 und das der geschmolzenen Masse ist bei derselben Temperatur 1,118 (Kopp). Eine Lösung, die 50 pCt. $CaCl^2$ enthält, siedet bei 130°, mit 70 pCt. bei 158°. Ueberhitzter Wasserdampf zersetzt $CaCl^2$ schwerer als $MgCl^2$ und leichter als $BaCl^2$ (Kunheim). Durch Natrium wird geschmolzenes $CaCl^2$ selbst bei längerem Erhitzen nicht zersetzt (Liès-Bodart), aber eine Legirung von Na mit Zn, Pb und Bi bewirkt die Zersetzung; hierbei entstehen Legirungen des Ca mit den genannten Metallen (Caron). Die Legirung mit Zink enthält bis zu 15 pCt. Ca. Das Chlorcalcium löst sich in Alkohol und absorbirt NH^3.

Das Gramm-Molekulargewicht $CaCl^2$ entwickelt beim Lösen in (überschüssigem) Wasser 18723 Cal. und in Alkohol 17555 Cal. (Pickering). Bakhuis-Roozeboom, der die Krystallhydrate des $CaCl^2$ genauer erforschte (1889), fand, dass $CaCl^2 6H^2O$ bei 30,2° schmilzt und bei niederen Temperaturen sich in Lösungen bildet, die auf 100 Th. Wasser nicht mehr als 103 Th. $CaCl^2$ enthalten; steigt der Gehalt an $CaCl^2$ bis auf 120 Th. (immer auf 100 Th. Wasser), so bilden sich Blättchen von der Zusammensetzung $CaCl^2 4H^2O\beta$, welche über 38,4° in das Krystallhydrat $CaCl^2 2H^2O$ übergehen; bei Temperaturen unter 18° geht das Krystallhydrat β in das beständigere $CaCl^2 4H^2O\alpha$ über, dessen Bildung durch mechanisches Reiben gefördert wird. Folglich erscheint, wie beim $MgSO^4$ (Anm. 27), ein und dasselbe Krystallhydrat in zwei verschiedenen Formen: in der Form β, die leicht entsteht, aber sich nicht hält, unbeständig ist und in der anderen, beständigen α. Die Löslichkeit der angeführten Krystallhydrate oder die auf 100 Th. Wasser kommende $CaCl^2$-Menge ist folgende:

	0°	20°	30°	40°	60°
$CaCl^2 6H^2O$	60	75	100		(102,8)
$CaCl^2 4H^2O\alpha$	—	90	101	117	(154,2)
$CaCl^2 4H^2O\beta$	—	104	114	—	
$CaCl^2 2H^2O$	—	—	(308,3)	128	137.

ausserdem Beryllium, dessen Atomgewicht gleichfalls kleiner ist Be=9. Wie Rubidium und Cäsium seltener als Kalium sind, so kommen auch Strontium und Baryum in der Natur seltener als Calcium vor. Da diese Metalle: Baryum, Strontium und Beryllium dem Calcium in vielen Beziehungen ähnlich sind, so können sie schon nach einer kurzen Betrachtung ihrer wichtigsten Verbindungen leicht charakterisirt werden. Es weist dies auf die wichtigen Vortheile der Anordnung der Elemente nach ihren natürlichen Gruppen hin, zu deren Betrachtung wir im nächsten Kapitel übergehen wollen.

Von den Baryumverbindungen findet sich in der Natur am öftesten das **schwefelsaure Baryum** (Baryumsulfat) $BaSO^4$, das in denselben wasserfreien Krystallen des rhombischen Systems wie der Anhydrit auftritt. Die Krystalle erscheinen gewöhnlich in durchsichtigen oder halbdurchsichtigen Massen und besitzen ein bedeu-

---

Die eingeklammerten Zahlen geben den Gehalt an $CaCl^2$ in den Krystallhydraten auf 100 Th. Wasser an. Die Löslichkeitskurven der beiden ersteren Salze schneiden sich bei 30° und die der Salze mit $4H^2O\alpha$ und $2H^2O$ bei 45°. Die Krystalle des Salzes $CaCl^22H^2O$ kann man auch bei gewöhnlicher Temperatur aus Lösungen, die HCl enthalten, erhalten (Ditte). Die Dampftension dieses Krystallhydrats erreicht den Atmosphärendruck bei 165°; es kann daher in einer Atmosphäre von Wasserdampf getrocknet und frei von der Mutterlauge, deren Dampftension grösser ist, dargestellt werden. Beim Erhtizen in einem zugeschmolzenen Rohre zerfällt das Krystallhydrat $CaCl^22H^2O$ bei 175° in $CaCl^2H^2O$ und eine Lösung. Bei Temperaturen über 260° zerfällt auch das Krystallhydrat $CaCl^2H^2O$ und es entsteht wasserfreies $CaCl^2$.

Andrerseits scheidet sich, nach Hammerl, beim Abkühlen von $CaCl^2$-Lösungen Eis aus, wenn die Lösung weniger als 43 Th. $CaCl^2$ auf 100 Th. Wasser enthält; wenn sie mehr enthält, so entsteht das Krystallhydrat $CaCl^26H^2O$ und wenn sie endlich die angegebene Zusammensetzung $CaCl^214H^2O$ besitzt, (bei welcher 44 Th. $CaCl^2$ auf 100 Th. Wasser erforderlich sind), so erstarrt sie als Kryohydrat bei—55°. Die Löslichkeit des $CaCl^2$ ist vollständiger als die irgend eines anderen Salzes erforscht.

Unter Weglassung des unbeständigen Gleichgewichtssystems $CaCl^24H^2O\beta$, geben wir hier, nach den Bestimmungen von Bakhuis Roozeboom, die Temperaturen t an, bei denen der Uebergang des einen Hydrats in das andere stattfindet und bei denen gleichzeitig (in stabilem Gleichgewichte) die Lösung $CaCl^2 + nH^2O$, die beiden festen Körper A und B und Wasserdampf, dessen Tension in Millimetern in der letzten Kolumne unter p angegeben ist, vorhanden sein können:

t	*n*	A	B	*p*
—55°	14,5	лёдъ	$CaCl^26H^2O$	0
+29°,8	6,1	$CaCl^26H^2O$	$CaCl^24H^2O$	6,8
45°.3	4,7	$CaCl^24H^2O$	$CaCl^22H^2O$	11,8
175°,5	2,1	$CaCl^22H^2O$	$CaCl2H^2O$	842
260°	1,8	$CaCl^2H^2O$	$CaCl^2$	mehrere Atmosph.

Die $CaCl^2$-Lösungen können als ein bequemes Beispiel zur Erforschung übersättigter Lösungen dienen, welche hier so leicht entstehen, da sich verschiedene Hydrate bilden können. Eine Lösung, die z. B. bei 25° mehr als 83 Th. $CaCl^2$ auf 100 Th. Wasser enthält, erscheint für das Krystallhydrat $CaCl^26H^2O$ bereits als übersättigt.

tendes spezifisches Gewicht, nämlich 4,45; daher die Bezeichnung **Schwerspath** oder Baryt.

Dem Schwerspath analog ist das seltener vorkommende schwefelsaure Strontium, *Cölestin* $SrSO^4$. Aus dem Schwerspath werden alle anderen Baryumverbindungen dargestellt, denn das kohlensaure Baryum ($BaCO^3$, als Mineral *Witherit*, dem der auf dem Aetna vorkommende seltene *Strontianit* $SrCO^3$ entspricht), welches sich leichter verarbeiten lässt (da es durch Säuren direkt unter Ausscheidung von CO^2 zersetzt wird), ist ein verhältnissmässig seltenes Mineral. Die Verarbeitung des Schwerspaths wird durch seine Unlöslichkeit in Wasser und in Säuren erschwert, doch sie gelingt durch Reduktion [51]). Analog den schwefelsauren Salzen des Natriums und Calciums gibt auch der Schwerspath beim Glühen mit Kohle dieser seinen Sauerstoff ab und geht in Schwefelbaryum BaS über. Die Reaktion: $BaSO^4 + 4C = BaS + 4CO$ geht vor sich, wenn ein inniges Gemisch von gepulvertem Schwerspath, Kohle und Theer stark erhitzt wird. Beim Behandeln der erkalteten Masse mit Wasser geht dann das entstandene Schwefelbaryum in Lösung [52]). Wird nun die Lösung mit Salzsäure gekocht, so entweicht der Schwefel als gasförmiger Schwefelwasserstoff und in der Lösung erhält man Chlorbaryum: $BaS + 2HCl = BaCl^2 + H^2S$. Auf diese Weise wird das schwefelsaure Baryum in Chlorbaryum übergeführt [53]), aus welchem durch dop-

---

51) Ueber die Einwirkung von $BaSO^4$ auf Soda und Pottasche vergl. Seite 470.

52) Das Schwefelbaryum wird durch Wasser zersetzt: $BaS + 2H^2O = H^2S + Ba(OH)^2$, (die Reaktion ist umkehrbar), aber die entstehenden Körper sind beide in Wasser löslich und ihre Trennung wird noch erschwert durch die Absorption von Sauerstoff, wobei BaS in $BaSO^4$ übergeht. Den Schwefelwasserstoff entfernt man aus der Lösung zuweilen durch Kochen mit Kupfer- oder Zinkoxyd. Beim Zusetzen von Zucker zu der BaS-Lösung fällt ein Baryumsaccharat aus, das durch Kohlensäuregas unter Bildung von $BaCO^3$ zersetzt wird. Ein äquivalentes Gemisch von Na^2SO^4 mit $BaSO^4$ oder $SrSO^4$ geht beim Glühen mit Kohle in ein Gemisch von Na^2S mit BaS oder SrS über; löst man dieses Gemisch in Wasser und dampft dann ein, so krystallisirt beim Abkühlen BaH^2O^2 oder SrH^2O^2 aus und in der Lösung bleibt 2NaHS. In der Praxis werden die Hydrate BaH^2O^2 und SrH^2O^2 sehr häufig angewandt, das Strontiumhydroxyd z. B. in den Zuckerfabriken zum Ausziehen des Zuckers aus der Melasse.

Die vollständige Zersetzung und Ueberführung des Baryumsulfats in $BaCl^2$ erreichte Boussingault durch Erhitzen von $BaSO^4$ in Chlorwasserstoffgas. Zu bemerken ist noch, dass Grouven durch Glühen eines Gemisches von Kohle und $SrSO^4$ mit $MgSO^4$ und K^2SO^4 die leichte Zersetzbarkeit des Strontiumsulfats demonstrirte, welche durch die Bildung von Doppelsalzen wie $SrSK^2S$ bedingt wird; in Wasser sind diese Doppelsalze leicht löslich, CO^2 bewirkt in ihren Lösungen einen Niederschlag von $SrCO^3$. An solchen Beispielen ersieht man, dass die Kraft, welche die Bildung der Doppelsalze bedingt, auch auf die Richtung einer Reaktion von Einfluss sein kann, und die zahlreichen Doppelsilikate der Erdkruste weisen darauf hin, dass diese Kraft auch bei den in der Natur stattfinden chemischen Vorgängen eine Rolle spielt.

53) Das schwefelsaure Baryum führt man in $BaCl^2$ zuweilen in der Weise über, dass man es gepulvert mit Steinkohle und Manganchlorid (das als Nebenpro-

pelte Umsetzung mit einer starken Lösung von Salpetersäure oder Salpeter das weniger lösliche salpetersaure Baryum [54]) (Baryumnitrat) $Ba(NO^3)^2$ und mittelst Soda das in Wasser unlösliche $BaCO^3$ erhältlich sind. Die beiden letzteren Salze gehen beim Erhitzen in **Baryumoxyd** (Aetzbaryt) BaO über, das mit Wasser **Baryumhydroxyd** (Barythydrat) $Ba(OH)^2$ bildet. Vom Aetzkalk unterscheidet sich der Aetzbaryt durch seine grössere Löslichkeit in Wasser [55]) und die Fähigkeit sich mit Wasser zu dem Krystall-

---

dukt bei der Darstellung von Chlor zurückbleibt) so lange erhitzt, bis die Masse halbflüssig wird und Kohlenoxyd entwickelt. Hierbei geht die folgende Umsetzung vor sich: zuerst entzieht der Kohlenstoff dem schwefelsauren Baryum den Sauerstoff und bildet Schwefelbaryum BaS, das mit dem Manganchlorid $MnCl^2$ durch doppelte Umsetzung unlösliches Schwefelmangan MnS und lösliches Chlorbaryum $BaCl^2$ bildet. Die Lösung dieses letzteren ist leicht rein zu erhalten, da viele Beimengungen, z. B. Eisen, mit dem Mangan im unlöslichen Rückstande bleiben. Die von Niederschlage abfiltrirte $BaCl^2$-Lösung wird meistens zur Darstellung von schwefelsaurem Baryum benutzt, das beim Versetzen der Lösung mit Schwefelsäure als feines Pulver ausfällt. Das **schwefelsaure Baryum** (Baryumsulfat) zeichnet sich durch seine Unveränderlichkeit den meisten chemischen Reagentien gegenüber aus; in Wasser und auch in Säuren ist es unlöslich; die Lösungen der Aetzalkalien und kohlensauren Salze greifen es nur nach andauernder Einwirkung an (bei forgesetztem Kochen mit einer Sodalösung z. B. geht es allmählich in kohlensaures Baryum über, vergl. Kap. 10). Seiner Beständigkeit wegen wird das künstlich erhaltene schwefelsaure Baryum als Farbe an Stelle des Bleiweisses benutzt. Letzteres wird beim Einwirken von Schwefelwasserstoff schwarz, während die Baryumfarbe, das Permanentweiss (blanc fixe) unverändert bleibt.

Ein Theil Calciumchlorid löst sich bei 20° in 1,36 Th. Wasser, Strontiumchlorid in 1,88 und Baryumchlorid in 2,88 Th. Wasser bei derselben Temperatur. In demselben Verhältniss ändert sich auch die Löslichkeit der Bromide und Jodide dieser Metalle. Baryum- und Strontiumchlorid krystallisiren aus ihren Lösungen leicht mit einem Gehalt an Wasser und bilden: $BaCl^2 2H^2O$ und $SrCl^2 6H^2O$ (letzteres entspricht seiner Zusammensetzung nach den Chloriden des Ca und Mg).

54) Die salpetersauren Salze $Sr(NO^3)^2$ (Strontiumnitrat) und $Ba(NO^3)^2$ (Baryumnitrat), die beim Abkühlen ihrer Lösungen Krystallhydrate mit $4H^2O$ bilden, sind in Wasser so wenig löslich, dass sie sich aus Gemischen konzentrirter Lösungen von $BaCl^2$ oder $SrCl^2$ mit $NaNO^3$ in ziemlich bedeutender Menge ausscheiden. Man erhält die Nitrate meist aus den kohlensauren Salzen oder den Oxyden durch Einwirken von Salpetersäure oder auch aus den Chlormetallen gleichfalls mittelst Salpetersäure; diese Nitrate sind namentlich in salpetersäurehaltigem Wasser sehr wenig löslich. 100 Theile Wasser lösen bei 15° 6,5 Th. Strontiumnitrat und 8,2 Th. Baryumnitrat; vom Calciumnitrat werden bei derselben Temperatur mehr als 300 Theile gelöst. Das Strontiumnitrat verleiht der Flamme brennender Körper eine schöne rothe Färbung und wird daher öfters zu bengalischen Flammen in der Feuerwerkerei und zu Signalfeuern benutzt, für welche übrigens Lithiumsalze vorzuziehen sind. Das Calciumnitrat ist sehr hygroskopisch, dem Baryumnitrat dagegen fehlt diese Eigenschaft vollständig; es ist in dieser Beziehung dem Kaliumnitrate ähnlich und wird daher auch an Stelle des letzteren zur Herstellung eines Sprengmittels, des Saxifragins, benutzt (das aus 76 Th. Baryumnitrat, 2 Th. Salpeter und 22 Th. Kohle besteht).

55) Ueber die Dissoziation der Krystallhydrats des Aetzbaryts vergl. Kap. 1. Anm. 65. In 100 Th. Wasser lösen sich bei:



hydrate $BaH^2O^28H^2O$ verbinden zu können. In der technischen und chemischen Praxis wird der Aetzbaryt sehr häufig angewandt, da er vor den andern Basen den grossen Vorzug hat, dass er aus Lösungen durch einen Zusatz von Schwefelsäure immer vollständig entfernt werden kann, denn das hierbei ausfallende schwefelsaure Baryum ist beinahe vollkommen unlöslich. Aus alkalischen Lösungen lässt sich der Baryt (z. B. der zur Sättigung einer Säure zugesetzte Ueberschuss desselben) auch durch Einleiten von Kohlensäuregas vollständig als fast unlösliches, weisses, pulverförmiges Baryumcarbonat ausfällen. In Anbetracht dieser beiden Reaktionen würde das Baryumhydroxyd eine sehr ausgedehnte Verwendung finden, wenn die Verbindungen des Baryums in der Natur ebenso verbreitet wären, wie die des Calciums oder Natriums und wenn ausserdem die löslichen Baryumverbindungen nicht giftig wären. Das salpetersaure Baryum zersetzt sich beim Erhitzen direkt unter Zurücklassung von Baryumoxyd BaO. Aus kohlensaurem Baryum, besonders leicht aus gefälltem, erhält man das Baryumoxyd, wenn das Salz im Gemisch mit Kohle oder in einem Strom von Wasserdampf erhitzt wird. Das Baryumoxyd verbindet sich mit Wasser unter bedeutender Wärmeentwickelung und das entstehende Hydrat, das Baryumhydroxyd, bindet das Wasser so stark, dass es selbst durch starkes Erhitzen nicht wieder ausgetrieben werden kann. Wenn aber das Baryumhydroxyd in einem Strome von Wasserstoff oder einem anderen Gase, namentlich Luft, stark erhitzt wird, so dissoziirt es vollständig. Mit Sauerstoff verbindet sich das Baryumoxyd zu **Baryumhyperoxyd** BaO^2 (vergl. darüber das 3-te und 4-te Kapitel) [56]. Weder CaO, noch SrO verbinden sich direkt mit Sauerstoff; die Hyperoxyde des Calciums und Strontiums lassen sich nur durch Einwirken von Wasserstoffhyperoxyd darstellen.

Baryumoxyd zersetzt sich beim Glühen mit Kalium und geschmolzenes Chlorbaryum beim Einwirken des galvanischen Stromes; in beiden Fällen erhält man das **metallische Baryum**, wie schon Davy

---

	0°	20°	40°	60°	80°
BaO	1,5	3,5	7,4	18,8	90,8
SrO	0,3	0,7	1,4	3	9

Uebersättigte Lösungen bilden sich sehr leicht. Wasserfreies Baryumoxyd BaO schmilzt in der Knallgasflamme. Beim Erhitzen mit Kaliumdämpfen wird dem Baryumoxyd der Sauerstoff entzogen, während beim Erhitzen mit Chlor der Sauerstoff verdrängt wird.

56) Sehr charakteristisch für das Baryumoxyd ist seine Fähigkeit, beim Erhitzen Sauerstoff zu absorbiren und hierbei in das Hyperoxyd BaO^2 überzugehen. Nur dem wasserfreien Oxyde kommt diese Fähigkeit zu, dem Hydroxyde geht sie ab. Die Hyperoxyde des Calciums und Strontiums können mittelst Wasserstoffhyperoxyd dargestellt werden. Das Baryumhyperoxyd ist in Wasser unlöslich, aber es kann ein Hydrat bilden und sich sogar mit Wasserstoffhyperoxyd zu einer sehr unbeständigen Verbindung von der Zusammensetzung BaH^2O^4 verbinden: letztere verliert allmählich Sauerstoff (Schöne, vergl. Kap. 4. Anm. 21).



gezeigt hat. Crookes erhielt (1862) durch Erwärmen von Natriumamalgam mit einer gesättigten $BaCl^2$-Lösung Baryumamalgam, aus dem das Quecksilber leicht abdestillirt werden konnte. In derselben Weise wird auch das metallische Strontium dargestellt. Beide Metalle lösen sich in Quecksilber und sind allem Anscheine nach nicht flüchtig oder wenigstens kaum flüchtig; sie sind schwerer als Wasser—das spez. Gewicht des Ba ist 3,6 und das des Sr—2,5; Wasser zersetzen sie, ebenso wie die Alkalimetalle, schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Als salzbildende Elemente zeichnen sich das Baryum und Strontium durch ihre energischen basischen Eigenschaften aus; saure Salze bilden sie nur schwer und basische fast gar nicht. Beim Vergleichen der beiden Metalle mit einander und mit Calcium ergibt sich, dass die alkalischen Eigenschaften in dieser Gruppe (wie auch in der des K, Rb und Cs) zugleich mit dem Atomgewichte zunehmen. Dieselben Beziehungen zeigen auch viele andere einander entsprechende Verbindungen dieser Metalle. Die Löslichkeit und das spezifische Gewicht [57]) der Hydroxyde RH^2O^2 z. B. nehmen vom Ca zum Sr und Ba übergehend zu, während die Löslichkeit der schwefelsauren Salze abnimmt [58]) Daher war zu erwarten, dass das Magnesium und Beryllium, welche ein noch kleineres Atomgewicht besitzen, schwefelsaure Salze von noch grösserer Löslichkeit bilden werden, wie dies in Wirklichkeit auch der Fall ist.

Wie die Gruppe der Alkalimetalle durch die ihren Eigenschaften nach einander nahe stehenden Metalle: Kalium, Rubidium und Cäsium und ausserdem durch zwei Metalle mit geringerem Atomgewicht: Natrium und Lithium (das leichteste aller Metalle),—die bereits einige Eigenthümlichkeiten aufweisen, — gebildet wird, so gehören zu der Gruppe der Erdalkalimetalle ausser: Calcium, Strontium und Baryum, noch Magnesium und **Beryllium** oder Glycinium. In der Reihe der Metalle dieser letzteren Gruppe nimmt das Beryllium seinem Atomgewichte nach dieselbe Stelle ein, wie das Lithium in der Reihe der Alkalimetalle. Das Atomgewicht des Berylliums Be=Gl=9 ist grösser als das des Lithiums (7), ebenso

---

57) Selbst bei den Lösungen tritt diese stetige Zunahme des spezifischen Gewichts hervor, und zwar nicht allein bei äquivalenten Lösungen (z. B. $RCl^2 + 200H^2O$), sondern auch bei Lösungen von gleicher procentischer Zusammensetzung, wie aus den Parabelgleichungen des spezifischen Gewichts bei 15° zu ersehen ist (Wasser bei 4° = 10000):

$$BeCl^2: S = 9992 + 67{,}21p + 0{,}111p^2$$
$$CaCl^2: S = \text{»} + 80{,}24p + 0{,}476p^2$$
$$SrCl^2: S = \text{»} + 95{,}57p + 0{,}733p^2$$
$$BaCl^2: S = \text{»} + 86{,}56p + 0{,}813p^2$$

(Die Bestimmungen für das $BeCl^2$ sind von Burdakow ausgeführt).

58) Ein Theil $CaSO^4$ löst sich bei gewohnlicher Temperatur in 500 Th. Wasser, $SrSO^4$ in 7000 Th. und $BaSO^4$ in ungefähr 400000 Th.; $BeSO^4$ ist in Wasser leicht löslich.

wie das Atomgewicht des Magnesiums (24) grösser als das des Natriums (23) und wie das des Calciums (40) grösser als das des Kaliums (39) ist[59]). Beryllium nannte man das Metall nach dem Minerale Beryll, in welchem es enthalten ist, und Glycinium nach dem süssen Geschmack seiner Salze. Ausser im Beryll findet es sich im Aquamarin, Smaragd und anderen meist grün gefärbten Mineralien, welche zuweilen in grösseren Massen auftreten, aber im Allgemeinen relativ sehr selten sind, und welche, wenn sie in durchsichtigen Krystallen erscheinen, zu den Edelsteinen gerechnet werden. Der Zusammensetzung des Berylls und Smaragds entpricht die Formel: $Al^2O^33BeO6SiO^2$. Am bekanntesten sind die sibirischen und brasilianischen Berylle. Das spezifische Gewicht des Berylls beträgt 2,7. Aus den schwach basischen Eigenschaften des Berylliumoxyds lässt sich einige Aehnlichkeit mit dem Aluminiumoxyd ersehen; dieselbe entspricht der Aehnlichkeit des Lithiumoxyds mit dem Magnesiumoxyde [60]). In Anbetracht des seltenen Vorkommens

---

59) Das Beryllium zählen wir zu den zweiwerthigen Erdalkalimetallen, d. h. wir geben seinem Oxyde die Formel BeO, trotzdem von Vielen der Vorschlag, es für dreiwerthig anzusehen (Be = 13,5, vergl. Seite 351), gemacht und auch vertheidigt wurde. Die richtige atomistische Zusammensetzung des Berylliumoxyds ist zuerst (1819) vom russischen Forscher **Awdejew** festgestellt worden, welcher die Verbindungen des Berylliums mit denen des Magnesiums verglich und die damals herrschende Ansicht von der ähnlichen Zusammensetzung des Berylliumoxyds mit dem Aluminiumoxyde durch den Beweis, dass das schwefelsaure Beryllium mit dem schwefelsauren Magnesium eine grössere Aehnlichkeit besitze, als mit dem schwefelsauren Aluminium, widerlegte. Besonders wichtig war der Umstand, dass die Analoga der Thonerde Alaune geben, während das Berylliumoxyd, trotzdem es eine schwache Base ist, keine wahren Alaune sondern, wie die Magnesia, basische und Doppelsalze bildet. Bei der Aufstellung des periodischen Systems der Elemente (1869) zeigte es sich sofort, dass die Ansicht Awdejew's der Wirklichkeit entspricht, d. h. dass das Beryllium zweiwerthig und nicht dreiwerthig ist. Die sich widersprechenden Ansichten über die Werthigkeit des Berylliums hatten in den 70-er und Anfangs der 80-er Jahre eine ganze Reihe von Untersuchungen über dieses Element veranlasst, bis endlich Nilson und Pettersson, die eifrigsten Vertheidiger der Dreiwerthigkeit des Berylliums, durch die Bestimmung der Dampfdichte des Berylliumchlorids $BeCl^2$ (= 40, vergl. Seite 351) den unbestreitbaren Beweis lieferten, dass das Beryllium zweiwerthig ist.

60) Das Berylliumoxyd wird, analog dem Aluminiumoxyd, aus den Lösungen seiner Salze durch Alkalien als gallertartiges Hydroxyd BeH^2O^2 gefällt, das sich (ebenso wie die Thonerde) in überschüssiger Kali- oder Natronlauge löst. Diese Reaktion kann zur Unterscheidung und Trennung des Berylliumoxydes von der Thonerde benutzt werden, da die mit Wasser verdünnte alkalische Lösung beim Kochen nur das Hydroxyd des Berylliums und nicht das des Aluminiums ausscheidet. Die Löslichkeit des Berylliumoxyds in Alkalien weist schon auf seine schwach basischen Eigenschaften hin und scheidet es scheinbar aus der Reihe der alkalischen Erden aus. Stellt man aber diese Oxyde nach dem abnehmenden Atomgewichte der Metalle in einer Reihe zusammen:

BaO, SrO, CaO, MgO, BeO,

so ersieht man, wie die basischen Eigenschaften stetig und deutlich abnehmen und die Löslichkeit der Oxyde immer geringer wird, so dass man schon a priori, auch wenn

des Berylliums, dem besonders hervortretende individuelle Eigenschaften nicht eigen sind, sowie der Möglichkeit bis zu einem gewissen Grade diese Eigenschaften auf Grund des periodischen Systems der Elemente, das im nächsten Kapitel betrachtet werden wird, voraussehen zu können und sodann der Kürze des vorliegenden Werkes wegen—sollen nur die folgenden kurzen Angaben über die Berylliumverbindungen gemacht werden. Die Selbständigkeit desselben ist im Jahre 1798 von Vauquelin festgestellt worden, während Wöhler und Bussy das metallische Beryllium darstellten. Wöhler erhielt das **Beryllium**, analog dem Magnesium, durch Einwirken von metallischem Kalium auf $BeCl^2$. Nach Nilson und Pettersson beträgt das spezifische Gewicht des Berylliums 1,64; es ist schwer schmelzbar, denn es schmilzt erst bei der Schmelztemperatur des Silbers, dessen Weisse und Glanz es gleichfalls besitzt. Charakteristisch ist die schwere Oxydirbarkeit des Berylliums, selbst in der Oxydationsflamme des Löthrohrs bedeckt es sich nur mit einer dünnen Oxydschicht; es brennt nicht einmal in reinem Sauerstoffe und kann Wasser weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei Rothgluth zersetzen. Chlorwasserstoffgas zersetzt es aber schon bei schwachem Erwärmen unter Ausscheiden von Wasserstoff und bedeutender Wärmeentwickelung. Selbst auf schwache Salzsäure wirkt das Beryllium schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Ebenso leicht wirkt es auf Schwefelsäure ein; merkwürdiger Weise ist aber sowol schwache, als auch starke Salpetersäure ohne Einwirkung auf das Beryllium, das augenscheinlich der Wirkung von Oxydationsmitteln besonders gut widersteht. Aetzkali wirkt auf das Beryllium ebenso wie auf Aluminium, indem es Wasserstoff aus-

das Berylliumoxyd gar nicht bekannt wäre, hätte behaupten können, dass an seine Stelle ein in Wasser unlösliches Oxyd von sehr schwach basischen Eigenschaften hingehört. In der Reihe der Alkalimetalle ist das Lithiumoxyd Li^2O eine viel schwächere Base, als Na^2O, K^2O u. s. w. und Li^2CO^3 ist in Wasser unlöslich.

Ein anderes charakteristisches Merkmal der Berylliumsalze ist der beim Einwirken von Ammoniak auf dieselben entstehende gallertartige Niederschlag, der sich in einem Ueberschusse von kohlensaurem Ammonium löst, analog dem Magnesia-Niederschlag; hierdurch unterscheidet sich das Berylliumoxyd vom Aluminiumoxyde. Das in Wasser unlösliche kohlensaure Beryllium ist in vielen Beziehungen dem kohlensauren Magnesium ähnlich. Das schwefelsaure Beryllium zeichnet sich durch seine bedeutende Löslichkeit aus: bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in dem gleichen Gewichte Wasser; es erscheint in schönen Krystallen von der Zusammensetzung $BeSO^44H^2O$ und ist an der Luft unveränderlich. Beim Erhitzen hinterlässt es Berylliumoxyd, welches, selbst nachdem es sehr andauernd geglüht worden war, von Neuem in Schwefelsäure gelöst werden kann; aus schwefelsaurem Aluminium erhält man bei derselben Behandlung Aluminiumoxyd, das sich nicht mehr in Säuren löst. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, krystallisiren die Berylliumsalze nur schwer. Mit den Magnesiumsalzen zeigen sie manche Aehnlichkeit: das Berylliumchlorid z. B. ist ganz analog dem Magnesiumchlorid: im wasserfreien Zustande ist es flüchtig, enthält es aber Wasser, so zersetzt es sich beim Erhitzen unter Ausscheidung von Chlorwasserstoff.

scheidet und das Metall löst; Ammoniak wirkt aber nicht ein. Durch diese Eigenschaften scheint das Beryllium aus der Reihe der anderen Metalle dieser Gruppe herauszutreten; vergleicht man aber die Eigenschaften des Calciums, Magnesiums und Berylliums unter einander, so wird man finden, dass das Magnesium in der Mitte zwischen den beiden anderen steht. Calcium zersetzt Wasser sehr leicht, Magnesium nur schwer und Beryllium gar nicht. Die Eigenheiten, durch welche das Beryllium in der Reihe der Erdalkalimetalle hervortritt, erinnern an die Eigenheiten des Fluors in der Reihe der Halogene; das Fluor unterscheidet sich von den anderen Halogenen durch viele Eigenschaften und besitzt das kleinste Atomgewicht, ebenso wie das Beryllium das kleinste Atomgewicht unter den Erdalkalimetallen aufweist.

Fünfzehntes Kapitel.

Die Aehnlichkeit der Elemente unter einander und das periodische Gesetz.

Aus den Beispielen der vorhergehenden Kapitel lässt sich ersehen, dass alle Daten, welche wir über die chemischen Umwandlungen, die den einfachen Körpern eigen sind, besitzen, zur genauen Beurtheilung der Aehnlichkeit der Elemente unter einander unzureichend sind, da diese Aehnlichkeit eine verschiedenseitige sein kann. So z. B. weisen Li oder Ba in einigen Beziehungen mit Na oder K Aehnlichkeiten auf, in anderen mit Mg oder Ca. Es sind daher zu einer richtigen Beurtheilung offenbar genaue, messbare Kennzeichen erforderlich. Wenn eine Eigenschaft erst gemessen werden kann, so verliert sie ihren Doppelcharakter und schliesst willkührliche Bestimmungen aus.

Zu solchen genau messbaren und bereits verallgemeinerten Eigenschaften oder Kennzeichen der Elemente und der ihnen entsprechenden Verbindungen gehören die folgenden: a) der Isomorphismus oder die Analogie in den Krystallformen und die hiermit verbundene Fähigkeit isomorphe Gemische zu bilden; b) die Volumverhältnisse analoger Verbindungen der Elemente; c) die Zusammensetzung ihrer salzartigen Verbindungen und d) die Atomgewichte der Elemente. In dem vorliegenden Kapitel sollen diese vier Seiten des Gegenstandes, die von grösster Bedeutung für die regelrechte Systematik der Elemente, für ihre leichtere Erforschung und auch für die Beurtheilung ihrer wichtigsten Eigenschaften sind, einer kurzen Betrachtung unterzogen werden.

Die Methode, welche zuerst zur Entdeckung von Aehnlichkeiten zwischen Verbindungen zweier verschiedener Elemente benutzt wurde

und sich als wichtig erwies, gründete sich auf die Anwendung des **Isomorphismus**, eines Begriffes, den **Mitscherlich** (1820) in die Chemie einführte, nachdem er festgestellt hatte, dass die einander entsprechenden Salze der Arsensäure H^3AsO^4 und der Phosphorsäure H^3PO^4 mit demselben Wassergehalte krystallisiren, sehr ähnliche Krystallformen besitzen und aus ihren Lösungen gleichzeitig in homogenen Krystallen auskrystallisiren können, welche aus einem Gemisch der Salze beider Säuren bestehen. Als isomorph bezeichnet man Körper, die, bei gleicher Anzahl von Atomen in ihren Molekeln, ähnliche chemische Umwandlungen erleiden, ähnliche Eigenschaften und gleiche oder einander sehr nahe kommende Krystallformen haben. Wenn isomorphe Körper einige gemeinsame Elemente enthalten, so folgert man, dass die anderen Elemente, die in die Zusammensetzung dieser Körper eingehen, einander ähnlich sein müssen. Da nun Krystalle genau gemessen werden können, so erweist sich die äussere Form oder das Verhalten der Molekeln, welche die Krystallform bedingen, als ebenso geeignet zur Beurtheilung der zwischen den Atomen wirkenden inneren Kräfte, wie eine Vergleichung der Reaktionen, der Dampfdichte u. s. w. Von den früher angeführten Beispielen sei hier auf die Verbindungen der Alkalimetalle mit den Halogenen, RX, z. B. NaCl, KCl, KJ, RbCl hingewiesen, die alle in Oktaëdern oder Würfeln des regulären Systems auftreten. Die salpetersauren Salze des Rubidiums und Cäsiums erscheinen in denselben wasserfreien Krystallen, wie das salpetersaure Kalium. Die kohlensauren Salze der Erdalkalimetalle sind mit dem kohlensauren Calcium isomorph, d. h. sie erscheinen entweder in denselben Krystallformen wie der Kalkspath oder in den rhombischen Krystallen des Aragonits [1]). Ferner krystallisirt das $NaNO^3$ in Rhomboëdern, die denen des Kalkspaths $CaCO^3$ sehr nahe kommen, während das KNO^3 in den Krystallformen des Aragonits $CaCO^3$ erscheint; diese Salze enthalten alle die gleiche Anzahl von Atomen: auf je ein Metall-Atom (Na,K,Ca) ein Metalloid-Atom und drei Sauerstoff-Atome. Die Gleichheit der Krystallform entspricht also der Gleichheit in der atomistischen Zusammensetzung. Es fehlt jedoch die Uebereinstimmung in den Eigenschaften, denn das $CaCO^3$ nähert sich augenscheinlich mehr dem $MgCO^3$, als dem $NaNO^3$. Nicht die Aehnlichkeit der Krystallformen (Homöomorphimus) allein ist es also, durch welche isomorphe Körper charak-

1) Die Krystallformen des Aragonits, Strontianits und Witherits gehören zum rhombischen System; der Prismenwinkel beträgt bei $CaCO^3$ 116°10′, $SrCO^3$ 117°19′ und $BaCO^3$ 118°30′. Andrerseits stehen sich die Krystallformen des Kalkspaths, Magnesits und Zinkspaths ebenso nahe, erscheinen aber im rhomboëdrischen System, mit dem Rhomboëderwinkel bei $CaCO^3$ 105°8′, $MgCO^3$ 107°10′ und $ZnCO^3$ 107° 40′. Schon diese Vergleichung ergibt, dass das Zn dem Mg näher steht, als das Mg dem Ca.



terisirt werden, sondern es müssen dieselben auch ähnliche Eigenschaften und die Fähigkeit besitzen in analoge Reaktionen eingehen zu können, was bei den Salzen RNO^3 und $R''CO^3$ nicht der Fall ist. Dass zwei Verbindungen in Wirklichkeit mit einander vollkommen isomorph sind, lässt sich am sichersten daran erkennen, dass dieselben aus einer Lösung zusammen krystallisiren, d. h. in homogenen Krystallen erscheinen können, in deren Zusammensetzung sie in den verschiedensten Mengenverhältnissen eingehen, welche allem Anscheine nach von den Molekular- und Atomgewichten ganz unabhängig sind. Sollten diese Verhältnisse irgend welchen Gesetzen unterliegen, so werden letztere den Gesetzen analog sein, die sich auf die unbestimmten chemischen Verbindungen beziehen [2]). Zur Verdeutlichung können die folgenden Beispiele dienen. Chlorkalium und salpeter- oder schwefelsaures Kalium sind mit einander nicht isomorph, denn sie haben eine verschiedene atomistische Zusammensetzung. Beim Eindampfen des Gemisches einer Lösung dieser Salze scheidet sich ein jedes derselben einzeln in den Krystallen aus, die ihm eigen sind. Krystalle, die ein Gemisch beider Salze enthalten, würden nicht entstehen können. Verdampft man aber die vermischten Lösungen zweier isomorpher Salze, so erhält man, bei einem bestimmten Mengen-Verhältniss, Krystalle, die aus beiden Salzen bestehen. Es ist dieses indessen nicht absolut zu nehmen, denn aus einer Lösung, die z. B. bei höherer Temperatur mit einem Gemisch von KCl und NaCl gesättigt ist, scheidet sich beim Verdampfen des Wassers nur Chlornatrium, beim Abkühlen dagegen nur Chlorkalium aus. Ersteres wird nur sehr wenig Chlorkalium und letzteres nur sehr wenig Chlornatrium enthalten [3]). Dagegen lassen sich z. B. schwefelsaures Magnesium

2) Das gewöhnlichste Beispiel unbestimmter chemischer Verbindungen bieten uns die Lösungen. Aber auch in den isomorphen Gemischen, welche unter den die Erdrinde bildenden krystallinischen Kieselerdeverbindungen so gewöhnlich sind, ebenso wie in den Legirungen, unter denen die Metalllegirungen in der Praxis eine so wichtige Anwendung finden, haben wir Beispiele unbestimmter chemischer Verbindungen. Wenn im 1-sten Kapitel und an verschiedenen anderen Stellen dieses Werkes zu beweisen gesucht wurde, dass es nothwendig sei, in den Lösungen die Existenz bestimmter Verbindungen (im dissoziirten Zustande) anzunehmen, so bezieht sich dies auch auf die isomorphen Gemische und die Legirungen. Aus diesem Grunde habe ich an verschiedenen Stellen die Thatsachen hervorgehoben, welche zur Annahme zwingen, dass in isomorphen Gemischen und Legirungen bestimmte chemische Verbindungen existiren.

3) Die Ursache dieser Verschiedenheit, welche bei verschiedenen Körpern, die in der gleichen Form erscheinen, in Bezug auf ihre Fähigkeit zur Bildung isomorpher Gemische beobachtet wird, darf nicht in dem Unterschiede der Volumzusammensetzung gesucht werden, wie dies von Vielen in Uebereinstimmung mit Kopp geschieht. Die (durch Division der Dichte in das Molekulargewicht sich ergebenden) Volume der Molekeln solcher Isomorphen, die Gemische bilden, kommen einander nicht näher, als die Volume von Isomorphen, die keine Gemische bilden. Für $MgCO^3$ z. B. ist das Molekulargewicht 84, die Dichte 3,06 und das Volum 27. Für $CaCO^3$,

und schwefelsaures Zink durch Eindampfen ihrer Lösung nicht von einander trennen, obgleich sie eine sehr verschiedene Löslichkeit besitzen. In der Natur findet sich kohlensaures Magnesium mit dem ihm isomorphen kohlensaurem Calcium in ein und denselben Krystallen. Den Rhomboëder-Winkeln solcher Kalkmagnesiaspathe entsprechen Grössen, die zwischen denen der Winkel des Kalkspathes und des Magnesiaspathes liegen. (Die Rhomboëder-Winkel des $CaCO^3$ betragen 105°8′, des $MgCO^3$ 107°30′ und des $MgCa(CO^3)^2$ 106°10′). Die isomorphen Gemische des Kalk- und Magnesiaspathes erscheinen öfters in gut ausgebildeten Krystallen, in denen die Gewichtsmengen der beiden Bestandtheile in den einfachen atomistischen Verhältnissen bestimmter chemischer Verbindungen zu einander stehen, z. B. der Zusammensetzung $CaCO^3MgCO^3$ entsprechen; in anderen Gemischen ist dies nicht der Fall, namentlich wenn dieselben nicht deutlich krystallinisch sind, wie z. B. die Dolomite, und wenn auf künstlichem Wege isomorphe Gemische dargestellt werden. Aus den mikroskopischen (ebenso wie auch aus den die Drehung der Polarisations-Ebene betreffenden) Untersuchungen von Inostrantzew und anderen geht hervor, dass in vielen ähnlichen Fällen eine wirklich mechanische, wenn auch mikroskopisch feine Gruppirung der verschiedenen Krystalle des $CaCO^3$ und $CaMgC^2O^6$ zu einem Ganzen stattfindet. Von einem isomorphen Gemische kann man sich eine Vorstellung machen, wenn man (auf Grund der Unterscheidungen von Mallard, Wyrubow und anderen) annimmt, dass die sich gruppirenden Theilchen eine so geringe Grösse wie die Molekeln selbst besitzen.

Isomorphe Gemische bezeichnet man durch besondere Formeln, die Spathe z. B. durch RCO^3, wo R=Mg, Ca ist und auch=Fe, Mn und and. sein kann. Auf diese Weise deutet man an, dass sich das Ca theilweise durch Mg oder ein anderes Metall ersetzen lässt. Als Beispiel des Auskrystallisirens isomorpher Gemische aus ihren Lösungen führt man gewöhnlich die Alaune an, welche wasserhaltige, gut krystallirende Doppelsalze von schwefelsaurer (oder selensaurer) Thonerde (oder eines isomorphen Oxydes) mit einem schwefelsauren Alkali darstellen. Beim Vermischen einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde mit schwefelsaurem Kali scheidet sich ein

als Kalkspath, ist das Volum = 37, als Aragonit = 33; für $SrCO^3 = 41$ und für $BaCO^3 = 46$; es findet also bei diesen einander nahe stehenden Isomorphen mit der Zunahme des Molekulargewichts auch eine Volumzunahme statt. Dasselbe ergibt eine Vergleichung von NaCl (Volum der Molekel = 27) mit KCl (Volum 37) oder von Na^2SO^4 (Volum 55) mit K^2SO^4 (Volum 66) oder von $NaNO^3$ (Vol, 38), obgleich die letzteren nicht so leicht wie die ersteren isomorphe Gemische bilden. Offenbar lässt sich die Ursache des Isomorphismus durch die einander nahekommenden Molekularvolume nicht erklären. Es ist eher anzunehmen, dass die Fähigkeit zur Bildung isomorpher Gemische, bei ähnlicher Form und Zusammensetzung, sich mit der Löslichkeit und den Gesetzen derselben im Zusammenhang befindet.



Alaun von der Zusammensetzung $KAlS^2O^8 12H^2O$ aus. Die Alaune krystallisiren alle in den Formen des regulären Systems und enthalten ein und dieselbe Menge Krystallisationswasser ($12H^2O$). Vermischt man Lösungen von Kalium- und Ammoniumalaun ($NH^4AlS^2O^8 12H^2O$), so scheiden sich Krystalle aus, welche die beiden Alkalien in verschiedenen Mengeverhältnissen enthalten, während Krystalle von Kalium- oder Ammoniumlaun allein nicht entstehen: jeder der ausgeschiedenen Krystalle enthält sowol Kalium, als auch Ammonium. Taucht man einen Kaliumalaun-Krystall in eine Lösung, aus der Ammoniumalaun auskrystallisiren kann, so wird der Kaliumalaunkrystall in dieser Lösung zu wachsen fortfahren und sich vergrössern, indem sich an seinen Flächen Ammoniumalaun-Krystalle absetzen. Diese Erscheinung lässt sich deutlich beobachten, wenn man einen farblosen Krystall des gewöhnlichen Alauns in die gesättigte, violette Lösung des Chromalauns $KCrS^2O^8 12H^2O$ taucht; der farblose Krystall bedeckt sich dann bald mit einer violetten Schicht, die aus kleinen Chromalaun-Krystallen besteht, was bereits vor Mitscherlich bekannt war. Ueber diese violette Schicht kann man wieder durch Eintauchen in eine Lösung von Aluminiumalaun eine farblose Schicht aus Kryställchen dieses letzteren sich ansetzen lassen. Es können also die Krystalle des einen Alauns in der Lösung des anderen weiter wachsen. Bei gleichzeitiger Ausscheidung können so feine Kryställchen entstehen, dass sie im Gemisch nicht mehr zu unterscheiden sind. Den Vorgang erklären die eben beschriebenen Versuche: die anziehende Krystallisationskraft der Isomorphen ist nahezu dieselbe, so dass die Anziehung des einen Isomorphen die Krystallisation des anderen ebenso hervorruft, wie es bei der Anziehung ganz homogener Krystalltheilchen der Fall sein würde. Offenbar lässt sich also die Krystallisation eines Isomorphen durch den anderen hervorrufen [4]). Diese Erscheinung erklärt einerseits die Anhäufung verschiedener Isomorphen in einem Krystalle und zeigt andrerseits am Genauesten die Aehnlichkeit sowohl der molekularen Zusammensetzung von Isomorphen, als auch der Kräfte, welche den Elementen zukommen, durch die sich die Isomorphen von einander unterscheiden. So z. B. krystallisirt das schwefelsaure Eisenoxydul oder der Eisenvitriol in Krystallen des monoklinen Systems und enthält 7 Molekeln Wasser: $FeSO^4 7H^2O$; der Kupfervitriol krystallisirt mit 5 Molekeln Wasser im triklinen Systeme: $CuSO^4 5H^2O$; trotzdem lässt es sich leicht beweisen, dass die beiden Salze isomorph sind, d. h. in identischen Formen und mit demselben molekularen

---

4) Ueber diese Erscheinungen bei $MgSO^4$ vergl. die 27-te Anm. des vorigen Kap. An demselben Beispiele ersieht man, welche Verwickelung die Erscheinung des Dimorphismus bei der Vergleichung der Form von Analogen herbeiführen kann.



Wassergehalt erscheinen können. Marignac erhielt z. B. beim Eindampfen eines Gemisches von Schwefelsäure und $FeSO^4$ unter dem Rezipienten der Luftpumpe zuerst Krystalle mit 7 Wassermolekeln und dann mit 5 Molekeln: $FeSO^4 5H^2O$; letztere erwiesen sich als eben solche wie die Kupfervitriol-Krystalle. Lecoq de Boisbaudran erhielt dagegen den Kupfervitriol nicht nur in den monoklinen Krystallen des Eisenvitriols, sondern auch in der Zusammensetzung des letzteren: $CuSO^4 7H^2O$; diese Krystalle entstehen, wenn eine gesättigte Kupfervitriollösung durch Eintauchen von Eisenvitriol-Krystallen zum Krystallisiren gebracht wird.

Es lässt sich folglich der Isomorphismus, der sich in der Aehnlichkeit der Krystallformen und der Fähigkeit Krystallisation hervorzurufen äussert, als ein Mittel zur Entdeckung von Analogien in der molekularen Zusammensetzung benutzen. Ein Beispiel wird dies erklären. Setzt man zu einer Kaliumsufat-Lösung nicht Aluminiumsulfat, sondern Magnesiumsulfat zu, so erhält man beim Eindampfen der Lösung statt des Alauns das Doppelsalz $K^2MgS^2O^8 6H^2O$, in welchem das Mengenverhältniss der Bestandtheile (auf $2SO^4$ kommen zwei Kaliumatome, im Alaun nur ein Atom) und die Menge des Krystallysationswassers (6 Molekeln auf $2SO^4$, im Alaune 12) ganz andere sind, als beim Alaune; zudem ist dies Doppelsalz mit dem Alaune durchaus nicht isomorph, denn es bildet mit demselben kein isomorphes Krystallgemisch und eine Krystallisation dieses Doppelsalzes kann ebenso wenig durch den Alaun hervorgerufen werden, als es umgekehrt der Fall sein könnte. Thonerde und Magnesia oder Al und Mg sind folglich trotz ihrer gegenseitigen Aehnlichkeit, nicht isomorph, und die scheinbar ähnlichen Doppelsalze, die sie bilden, sind in Wirklichkeit sehr verschieden. Dieser Unterschied wird durch die chemischen Formeln zum Ausdruck gebracht, indem man annimmt, die Thonerde, d. h. das Aluminiumoxyd, Al^2O^3, enthalte in seiner Molekel eine andere Anzahl von Atomen, als das Magnesiumoxyd MgO; Al wird als ein dreiwerthiges und Mg als eine zweiwerthiges Metall bezeichnet. Es lässt sich also nach der Zusammensetzung und Form des Doppelsalzes eines gegebenen Metalles beurtheilen, ob dasselbe dem Aluminium oder dem Magnesium analog ist oder nicht. Das Zink z. B. bildet keinen Alaun, wol aber mit Kaliumsulfat ein Doppelsalz, welches ganz analog dem entsprechenden Magnesiumsalze zusammengesetzt ist. Auf ähnliche Weise lassen sich öfters zweiwerthige, dem Magnesium oder Calcium analoge Elemente von dreiwerthigen, welche dem Aluminium analog sind, unterscheiden. Die spezifische Wärme und die Dampfdichte dienen hierbei als leitende Prinzipien. Sodann können auch indirekte Beweise benutzt werden. Das Eisen z. B. bildet Oxydulverbindungen FeX^2, die mit den Magnesiumverbindungen, und Oxydverbindungen FeX^3, die mit denen des Alumini-

ums isomorph sind; in beiden Fällen ergibt sich die relative Zusammensetzung direkt aus der Analyse, da in $FeCl^2$ auf eine gegebene Menge Eisen nur $^2/_3$ der Chlormenge kommen, die in $FeCl^3$ enthalten ist.

Es ist daher das Zusammentreten homogener Molekeln zu krystallinischen Formen als eines der vielen Hilfsmittel zur Beurtheilung der inneren Welt der Molekeln und Atome anzusehen, als ein Mittel zum Erringen von Anhaltspunkten zu weiterem Eindringen in die unsichtbare Welt der molekularen Mechanik, welche das wissenschaftliche Ziel der physikalisch-chemischen Forschungen bildet. Dieses Mittels hat sich die Chemie schon öfters zur Entdeckung der Aehnlichkeit von Elementen und ihrer Verbindungen bedient [5]).

5) Die Fähigkeit der festen Körper zur Bildung regelmässiger Krystallformen, das Vorkommen zahlreicher krystallinischer Substanzen in der Erdrinde und die geometrisch einfachen Gesetze, nach denen die Krystallbildungen erfolgen — haben von jeher die Aufmerksamkeit der Naturforscher den Krystallen zugewendet. Die Krystallform ist zweifellos der Ausdruck des Verhältnisses, in welchem sich die Atome in den Molekeln und die Molekeln in der Substanzmasse selbst befinden. Die Krystallisation wird durch die Vertheilung der Molekeln in der Richtung ihrer grössten Kohäsion bestimmt; es müssen daher an der krystallinischen Vertheilung der Materie dieselben Kräfte theilnehmen, welche zwischen den Molekeln wirken; da nun letztere wieder von den Kräften abhängen, welche die Atome in den Molekeln zusammenhalten, so muss zwischen der atomistischen Zusammensetzung und der Vertheilung der Atome in den Molekeln einerseits und den Krystallformen der Substanzen andrerseits ein sehr inniger Zusammenhang bestehen. Nach der Krystallform lässt sich also über die Zusammensetzung urtheilen. Es ist dies der ursprüngliche, aprioristische Gedankengang, der den Untersuchungen **über den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung und der Krystallform** zu Grunde lag. *Hauy* stellte im Jahre 1811 das Grundgesetz fest, welches dann durch weitere Untersuchungen ausgearbeitet wurde. Nach diesem Gesetz ist die krystallinische Grundform einer gegebenen chemischen Verbindung konstant (es ändern sich nur die Kombinationen); mit der Aenderung der Zusammensetzung ändert sich auch die Form. Die Grundform wird entweder durch die Winkel der Hauptformen (wie Prisma, Rhomboëder, Pyramide) oder durch das Verhältniss der Krystallaxen zu einander bestimmt und steht mit den optischen und vielen anderen Eigenschaften der Krystalle im Zusammenhang. Daher wird bei Untersuchungen bestimmter chemischer Verbindungen im festen Zustande immer auch die Krystallform in Betracht gezogen (gemessen); dieselbe ist ein sicheres, scharfes und messbares Merkmal. Ein historisch wichtiges Moment bildete die von *Klaproth*, *Vauquelin* und anderen gemachte Entdeckung, dass der Aragonit dieselbe Zusammensetzung wie der Kalkspath besitzt, aber im rhombischen System krystallisirt, während der Kalkspath in Rhomboëdern auftritt. Hauy nahm zuerst an, dass die Zusammensetzung eine verschiedene sei, später hielt er die Struktur der Atome in den Molekeln für verschieden. Jedoch ist auch gegenwärtig noch kein Unterschied in den Reaktionen der beiden Varietäten des $CaCO^3$ entdeckt worden, obgleich nicht geleugnet werden kann, dass ein Unterschied dennoch möglich ist (da noch sehr wenig Untersuchungen darüber angestellt worden sind). *Beudant*, *Frankenheim*, *Laurent* und andere fanden, dass die Formen der beiden Salpeter KNO^3 und $NaNO^3$ gerade den Formen des Aragonits und des Kalkspaths entsprechen, dass aber die Salpeter aus der einen Form in die andere übergehen können, wobei die Aenderung der Winkel nur eine geringe ist, denn der Winkel des Prismas beim KNO^3 und Aragonite beträgt 119° und der

Die Regelmässigkeit und Einfachheit, welche in den strengen Gesetzen der Krystallbildungen ihren Ausdruck finden, wiederholen sich beim Zusammentreten der Atome zu Molekeln. Wie dort, so erweisen sich auch hier nur wenige, ihrem Wesen nach verschiedene Formen und die an denselben beobachtete Verschiedenartigkeit lässt sich auf wenige ihr zu Grunde liegenden Unterschiede zurückführen. Indem die Molekeln zu Krystallformen zusammentreten und die Atome zu Molekular- oder **Verbindungsformen**, entstehen aus der die Basis bildenden Krystall- und Molekularform — Modifikationen, Verbindungen und Kombinationen.

Winkel beim $NaNO^3$ und Kalkspath 120°. Der **Dimorphismus** oder die Krystallisation einer Substanz in verschiedenen Formen führt also im Wesentlichen zu keiner grossen Aenderung in der Vertheilung der Molekeln, trotzdem eine solche offenbar stattfindet. Diese Folgerung wurde durch die Untersuchungen *Mitscherlich's* (1822) über den Dimorphismus des Schwefels bestätigt, obgleich auch gegenwärtig nicht behauptet werden kann, dass beim Dimorphismus die Atome ihre Vertheilung beibehalten, während die Molekeln allein sich anders vertheilen. Leblanc, Berthier, Wollaston und anderen war es bereits bekannt, dass viele Körper von verschiedener Zusammensetzung in denselben Formen auftreten und in einem Krystall zusammen krystallisiren. Gay-Lussac zeigte (1816), dass ein Kaliumalaunkrystall in einer Lösung von Ammoniumalaun zu wachsen fortfährt. *Beudant* erklärte (1817) diese Erscheinung durch die Annahme, dass Körper, die eine grössere Krystallisations kraft besitzen, beim Krystallisiren die Beimengung **mitreissen**; diese Annahme suchte er durch Beispiele von natürlich vorkommenden und künstlichen Krystallen zu bestätigen. Jedoch Mitscherlich und darauf *Berzelius*, *Heinrich Rose* und andere wiesen nach, dass dieses Mitreissen nur dann stattfindet, wenn die einzelnen Körper gleiche oder nahezu gleiche Formen besitzen und bis zu einem gewissen Grade chemisch ähnlich sind. Auf diese Weise wurde der Begriff des **Isomorphismus** aufgestellt, den man als eine durch die Analogie der atomistischen Zusammensetzung bedingte Aehnlichkeit der Formen betrachtete. Sodann erklärte man mittelst des Isomorphismus die Veränderlichkeit der Zusammensetzung vieler Mineralien, wobei man die Existenz isomorpher Gemische annahm. Die Zusammensetzung aller Granate z. B. lässt sich durch die allgemeine Formel $(RO)^3M^2O^3(SiO^2)^3$ ausdrücken, in welcher $R = Ca$, Mg, Fe, Mn und $M = Fe$, Al ist und in welcher R und M entweder einzelne Elemente oder äquivalente Verbindungen derselben oder Gemische in allen möglichen Verhältnissen sein können.

Aber zugleich mit den vielen Thatsachen, welche sich durch die Begriffe des Isomorphismus und des Dimorphismus erklären liessen, häuften sich andere an, welche das gegenseitige Verhältniss von Form und Zusammensetzung noch verwickelter machten. Zu diesen gehören in erster Reihe die Erscheinungen des **Homöomorphismus**, d. h. der Aehnlichkeit der Form bei verschiedener Zusammensetzung, sodann die Fälle von Polymorphismus und Hemimorphismus, in welchen Körper von nahezu gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung nach ihren Grundformen oder nur nach einigen Winkeln einander nahe stehen. Die Fälle von Homöomorphismus sind sehr zahlreich. Viele können übrigens auf Analogien in der atomistischen Zusammensetzung zurückgeführt werden: z. B. CdS (Greenockit) und AgJ, $CaCO^3$ (Aragonit) und KNO^3, $CaCO^3$ (Kalkspath) und $NaNO^3$, $BaSO^4$ (Schwerspath), $KMnO^4$ (Kaliumpermanganat) und $KClO^4$ (Kaliumperchlorat), Al^2O^3 (Korund) und $FeTiO^3$ (Titaneisenstein), FeS^2 (Markasit rhombischen Systems) und FeSAs (Arsenkies), NiS und NiAs u. s. w. Ausserdem gibt es homöomorphe Körper von ganz verschiedener Zusammensetzung; auf viele derselben ist von Dana hin-

Wenn es feststeht, dass das Kalium Verbindungen von der Grundform KX bildet, in welcher X ein einwerthiges Element ist, (das sich mit einem Wasserstoffatom verbinden und dieses, nach dem Substitutionsgesetze, auch ersetzen kann), so ist auch die Zusammensetzung seiner Verbindungen bekannt: K^2O, KHO, KCl, NH^3K, KNO^3, K^2SO^4, $KHSO^4$, $K^2Mg(SO^4)^26H^2O$ u. s. w. Aber wie in Wirklichkeit nicht alle abgeleiteten Krystallformen, die möglich sind, auftreten, so bildet auch nicht jedes Element in Wirklichkeit alle möglichen Atomkombinationen. Unbekannt sind z. B. für das Kalium die Verbindungen: KCH^3, K^3P, K^2Pt und ähnliche, die für den Wasserstoff oder das Chlor existiren.

Es liegen nur sehr wenige Grundformen vor, nach denen die Atome zu Molekeln zusammentreten; die Mehrzahl ist uns schon

---

gewiesen worden. In sehr ähnlichen Krystallformen erscheinen z. B. Zinnober HgS und Susannit $PbSO^43PbCO^3$; das im monoklinen System krystallisirende saure schwefelsaure Kalium $KHSO^4$ und der Feldspath $KAlSi^3O^8$; Glauberit $Na^2Ca(SO^4)^2$, Augit $RSiO^3$(R = Ca,Mg), Soda $Na^2CO^310H^2O$, Glaubersalz $Na^2SO^410H^2O$ und Borax $Na^2B^4O^710H^2O$ gehören nicht nur zu demselben (monoklinen) Systeme, sondern erscheinen auch in ähnlichen Kombinationen und besitzen nahezu gleiche Winkel. Diese und viele ähnliche Fälle könnten als vollkommen willkührlich erscheinen (besonders da die nahe Uebereinstimmung der Winkel und Grundformen nur relativ ist), wenn nicht andere Fälle bekannt wären, in welchen die Aehnlichkeit der Form mit der nahen Uebereinstimmung der Eigenschaften und einer deutlichen Aenderung der Zusammensetzung im Zusammenhange steht. In vielen Pyroxenen und Amphibolen z. B., die nur Kieselerde und der Magnesia entsprechende Oxyde (MgO, CaO, FeO, MnO) enthalten, findet man öfters Thonerde Al^2O^3 und Wasser H^2O. *Scherer*, *Hermann* und viele Andere suchten diese Fälle durch **polymeren Isomorphismus** zu erklären, indem sie behaupteten MgO könne $3H^2O$ ersetzen (z. B. Olivin und Serpentin), $SiO^2—Al^2O^3$ (in den Amphibolen, im Talk) u. s. w. Diese Fälle sind zum Theil zweifelhaft, da viele der natürlichen Mineralien, von welchen bei Aufstellung des Begriffs des polymeren Isomorphismus ausgegangen wurde, aller Wahrscheinlichkeit nach nicht mehr ihre ursprüngliche Zusammensetzung besassen, sondern unter dem Einflusse von Lösungen, mit denen sie zusammen gekommen waren, bereits Aenderungen erlitten hatten, so dass sie zu den **Pseudomorphosen**, d. h. falschen Krystallen gezählt werden müssen. Trotzdem kann die Existenz einer ganzen Reihe von natürlichen und künstlichen Homöomorphen, die sich durch ihren verschiedenen Gehalt an Wasser, Kieselerde oder irgend einem anderen Bestandtheile unterscheiden, keinem Zweifel unterliegen. Auf einen bemerkenswerthen Fall ist z. B. von Thomsen (1874) hingewiesen worden. Die Metallchloride RCl^2 krystallisiren oft mit Wasser und enthalten dann auf ein Chloratom nicht weniger als eine Molekel Wasser. Aus der Reihe RCl^22H^2O erscheint als bekanntestes Beispiel das Baryumchlorid $BaCl^22H^2O$, welches im rhombischen System krystallisirt. In nahezu gleichen Formen treten Baryumbromid $BaBr^22H^2O$ und Kupferchlorid $CuCl^22H^2O$ auf. Fast dieselbe Krystallform des rhombischen Systems besitzen auch: KJO^4, $KClO^4$, $KMnO^4$, $BaSO^4$, $CaSO^4$, Na^2SO^4, $BaC^2H^2O^4$ (ameisensaures Baryum) und andere. Eine parallele Reihe bilden die Metallchloride von der Zusammensetzung RCl^24H^2O, die schwefelsauren Salze RSO^42H^2O und die ameisensauren Salze $RC^2H^2O^42H^2O$. Diese im monoklinen Systeme krystallisirenden Verbindungen besitzen nahezu gleiche Formen und unterscheiden sich von den Verbindungen der ersten Reihe durch ihren um $2H^2O$ grösseren Gehalt an Wasser. Durch weitere

bekannt. Bezeichnet man durch X ein einwerthiges Element und durch R das mit demselben verbundene Element, so erhält man die folgenden acht Formen:

RX, RX^2, RX^3, KX^4, RX^5, RX^6, KX^7, RX^8.

Setzt man an Stelle von X Chlor oder Wasserstoff, so ergeben sich für die erste Form als Beispiele: H^2, Cl^2, HCl, KCl, NaCl u. s. w. Für die zweite Form RX^2 können als Beispiele die Verbindungen des Sauerstoffs oder Calciums dienen: OH^2, OCl^2, OHCl, CaS, $Ca(OH)^2$, $CaCl^2$ u. s. w. Die dritte Form RX^3 kommt dem Ammoniak NH^3 und den folgenden Verbindungen zu: N^2O^3, NO(OH), NO(OK), PCl^3, P^2O^3, PH^3, SbH^3, Sb^2O^3, B^2O^3, BCl^3, Al^2O^3 u. s. w. Für die Form RX^4 erscheinen als beste Beispiele das Sumpfgas CH^4 und die demselben entsprechenden Grenzkohlenwasserstoffe

---

Addition von noch zwei Molekeln Wasser gelangt man wieder zu nahezu gleichen Formen des monoklinen Systems, z. B. $NiCl^26H^2O$ und $MnSO^44H^2O$. Hieraus ersieht man, dass nicht nur die Chloride RCl^22H^2O ihrer Form nach den Sulfaten RSO^4 und Formiaten $RC^2H^2O^4$ ähnlich sind, sondern, dass auch die Verbindungen dieser Chloride mit $2H^2O$ und mit $4H^2O$ in ähnlichen Formen erscheinen, wie die Sulfate und Formiate mit $2H^2O$ und $4H^2O$.

Wenn allen diesen Verbindungen die ihnen gemeinsamen Elemente R und O^2 entzogen werden, so bleibt beim Ersetzen von Cl^2H^4 durch SO^2 und $C^2H^2O^2$ die Form erhalten. Unter den Metallchloriden lassen sich als Beispiele von Homöomorphismus die hexagonal krystallisirenden, wasserhaltigen Verbindungen des Calciums und Strontiums anführen, welche mit Metalldoppelchloriden Aehnlichkeit zeigen. Bei $CaCl^26H^2O$ und $SrCl^26H^2O$ verhält sich die vertikale Krystallaxe zur horizontalen wie 0,496 : 1 und wie 0,508 : 1 und der Rhomboëderwinkel beträgt 129°1′ und 128°2′, während bei Doppelchloriden und Fluoriden, wie $NiPtCl^66H^2O$, $MgSnF^6 6H^2O$ und $ZnSnF^66H^2O$ und anderen das Verhältniss der Axen gleich 0,508 bis 0,519 : 1 ist und der Rhomboëderwinkel 127° bis 128° 17′ beträgt. Diese Beispiele ergeben, dass die Bedingungen welche die Krystallform bestimmen, sich nicht nur bei isomorphen Ersetzungen wiederholen können, wenn die Anzahl der Atome in den Molekeln die gleiche ist, sondern auch dann, wenn diese Anzahl verschieden ist, vorausgesetzt, dass besondere Verhältnisse in der Zusammensetzung vorliegen, welche bis jetzt noch von keinem allgemeinen Gesichtspunkt aus betrachtet sind. Zinkoxyd ZnO und Thonerde Al^2O^3 z. B. treten in nahezu gleichen Formen auf, beide krystallisiren im rhomboëdrischen System und der Winkel, den die Fläche der Pyramide und die Endfläche bilden, beträgt 118°7′, respektive 118°49′. Die Thonerde Al^2O^3 ist ihrer Krystallform nach der Kieselerde ähnlich und wir werden weiterhin sehen, dass die Aehnlichkeit der Form mit der Aehnlichkeit einiger Eigenschaften in Zusammenhang steht. Es lässt sich daher nach Scherer in den komplexen Molekeln von Kieselerdeverbindungen zuweilen SiO^2 durch Al^2O^3 ersetzen. Die Oxyde Cu^2O, MgO, NiO, Fe^3O^4, CeO^2 krystallisiren alle im regulären System, obgleich sie eine sehr verschiedene atomistische Zusammensetzung besitzen. *Marignac* bewies die vollkommene Aehnlichkeit der Krystallformen von K^2ZrF^6 mit $CaCO^3$; das Kaliumzirkonfluorid ist sogar ebenso, wie das kohlensaure Calcium dimorph. Gleichzeitig ist dieses Doppelfluorid auch isomorph mit R^3NbOF^5 und $R^2WO^2F^4$, in welchen R ein Alkalimetall bedeutet. Zwischen $CaCO^3$ und K^2ZrF^6 ergibt sich eine Aequivalenz, denn K^2 ist mit Cu, C mit Zr und F^6 mit O^3 äquivalent; die beiden anderen isomorphen Salze bestehen, abgesehen vom gleichen Gehalt an Alkalimetall, einerseits aus einer gleichen Anzahl von Atomen und zeigen andrerseits ähnliche Eigenschaften wie K^2ZrF^6.

C^nH^{2n+2}, sodann die Verbindungen CH^3Cl. CCl^4. $SiCl^4$, $SnCl^4$, SnO^2, CO^2, SiO^2 und eine ganze Reihe anderer. Für die Form RX^5 sind keine ausschliesslich Wasserstoff enthaltende Verbindungen bekannt; als Repräsentanten erscheinen der Salmiak und die demselben entsprechenden Verbindungen: $NH^4(OH)$, $NO^2(OH)$, $ClO^2(OK)$, sodann PCl^5, $POCl^3$ und and. Für die Form RX^6 sind gleichfalls keine Wasserstoffverbindungen bekannt, aber es existirt noch eine Chlorverbindung WCl^6. Dagegen sind viele Sauerstoffverbindungen vorhanden, unter denen SO^3 die bekannteste ist. Ferner $SO^2(OH)^2$, SO^2Cl^2, $SO^2(OH)Cl$, CrO^3 und andere, welche alle einen Säure-Charakter besitzen. Von den höheren Formen existiren überhaupt nur Sauerstoffverbindungen und Säuren. Zu der Form RX^7 gehört die uns schon bekannte Ueberchlorsäure $ClO^3(OH)$ und

---

Als einfachstes Beispiel von Aehnlichkeit der Formen bei ähnlichen chemischen Umwandlungen, ohne dass eine gleiche atomistische Zusammensetzung vorliegt, kann der längt bekannte Isomorphismus der Verbindungen des Kaliums und Ammoniums, KX und NH^4X, dienen. Es können daher weitere Fortschritte in der Lehre von der Wechselbeziehung zwischen Zusammensetzung und Krystallform erst dann gemacht werden, wenn systematisch, nach einem bestimmten Plane gesammelte Thatsachen in genügender Anzahl vorliegen werden. Der Anfang ist bereits gemacht worden, besonders durch die hervorragenden Arbeiten des Genfer Gelehrten Marignac über die Krystallformen und die Zusammensetzung zahlreicher Doppelfluoride und durch die Untersuchungen Wyrubow's über Eisencyanide und andere Verbindungen. Schon gegenwärtig lässt sich feststellen, dass bei bestimmten Aenderungen in der Zusammensetzung einige Winkel beibehalten werden, während andere bedeutenden Aenderungen unterliegen. *Laurent* führte den Begriff des **Hemimorphismus** ein (eine Benennung, die irre führen kann), um eine Aehnlichkeit, die sich nur auf einige Winkel erstreckt, zu bezeichnen und den Begriff des **Paramorphismus**, um anzuzeigen, dass im Allgemeinen nahezu gleiche, aber verschiedenen Systemen angehörige Formen vorliegen. Der Flächenwinkel eines Rhomboëders z. B. kann grösser und kleiner als 90° sein, infolge dessen spitze und stumpfe Rhomboëder nahezu die Form eines Würfels annehmen können. Die Pyramidenflächen des quadratisch krystallisirenden Hausmannits Mn^3O^4 sind unter einem Winkel von 118° zu einander geneigt, während der Magneteisenstein Fe^3O^4, der in vielen Beziehungen dem Hausmannite ähnlich ist, in regulären Oktaëdern erscheint, deren Flächenneigung 109° 28′ beträgt. Es ist dies ein Beispiel von Paramorphismus: die Systeme sind verschieden, die Zusammensetzung ist ähnlich und die Formen zeigen eine gewisse Aehnlichkeit. Der Hemimorphismus ist an zahlreichen Beispielen von salzartigen und anderen Substitutionen festgestellt worden. *Laurent* zeigte z. B. und *Hinze* bestätigte es (1873), dass viele Naphtalinderivate von ähnlicher Zusammensetzung isomorph sind. Nach *Nickles* (1849) beträgt der Prismenwinkel des schwefelsauren Glykols 125° 26′ und des salpetersauren Glykols 126° 95′. Beim oxalsauren Salze des Methylamins ist der Prismenwinkel 131° 20′ und beim Fluorwasserstoffsalze, das eine ganz verschiedene Form besitzt, beträgt der Winkel 132°. *Groth* suchte (1870) allgemein festzustellen, welche Aenderung in der Form eintritt, wenn der Wasserstoff durch verschiedene andere Elemente und Gruppen ersetzt wird und nannte die hierbei von ihm beobachtete Regelmässigkeit **Morphotropie**. Die folgenden Beispiele sollen zeigen, dass die Morphotropie an den Hemimorphismus Laurent's erinnert. Das Benzol C^6H^6 erscheint im rhombischen System, seine Axen verhalten sich wie 0,891 : 1 : 0,799; in demselben Systeme krystallisiren das Phenol C^6H^5OH und das

das übermangansaure Kalium. Die Form RX^6 ist sehr selten, sie kommt dem Anhydride der Ueberosmiumsäure OsO^4 zu. Die noch komplizirteren Formen, welche so deutlich in den Krystallhydraten, den Doppelsalzen und ähnlichen Verbindungen hervortreten, können auch als selbstständige betrachtet werden, doch bei dem gegenwärtigen Zustande unseres Wissens ist es am einfachsten, diese Formen als Kombinationen ganzer Molekeln aufzufassen, denen keine Doppelverbindungen, die ein Atom des Elementes R und mehrere Atome anderer Elemente RX^n enthalten würden, entsprechen. Die angeführten Formen erschöpfen die möglichen Fälle direkter Atomkombinationen; die Form $MgSO^4 7H^2O$ z. B. kann, ohne den gegenwärtig bekannten Thatsachen Gewalt anzuthun, nicht direkt von der Form MgX^n oder SX^n abgeleitet werden, während die Form $MgSO^4$ sowol dem Typus der Magnesiumverbindungen MgX^2, als auch dem der Schwefelverbindungen SO^2X^2 oder allgemeiner SX^6 entspricht, wo X^2 durch $(OH)^2$ ersetzt ist, wobei im letzteren im Hydroxyl an Stelle von H^2 ein Magnesiumatom getreten ist [6]); das Magnesium Mg ersetzt immer H^2.

Resorcin $C^6H^4(OH)^2$, nur das Verhältniss einer der Axen ist verändert: beim Resorcin ist es 0,910 : 1 : 0,540, d. h. in der einen Richtung bleibt die krystallinische Vertheilung dieselbe, in der anderen ändert sie sich. Im rhombischen System krystallisiren auch Dinitrophenol, $C^6H^3(NO^2)^2(OH)$, = 0,833 : 1 : 0,753, Trinitrophenol (Pikrinsäure) = 0,937 : 1 : 0,974 und dessen Kaliumsalz = 0,942 : 1 : 1,354. Das Verhältniss der beiden ersteren Axen ist hier beibehalten, d. h. einige Winkel sind dieselben geblieben. Laurent vergleicht den Hemimorphismus mit einem architektonischen Style. Die verschiedenen gothischen Dome z. B. unterscheiden sich in Vielem, dennoch zeigen sie eine gewisse Aehnlichkeit, welche in der Gesammtheit der allgemeinen Verhältnisse und in einigen Einzelheiten zum Ausdruck kommt. Offenbar muss die Molekularmechanik, die eine allgemeine Aufgabe für mehrere Zweige der Naturforschung bildet, viele fruchtbringende Folgerungen von der weiteren Ausarbeitung der Daten über die Aenderungen erwarten, welche in einer Krystallform eintreten, wenn die Zusammensetzung des Körpers sich ändert; ich halte es daher für nützlich die Aufmerksamkeit junger Gelehrter, welche ein Thema für selbstständige wissenschaftliche Arbeiten suchen, auf das ausgedehnte Arbeitsfeld zu lenken, das die Untersuchung der Wechselbeziehung zwischen Form und Zusammensetzung bietet. Die geometrische Regelmässigkeit und eigenthümliche Schönheit der Krystallbildungen üben einen gewissen Reiz aus und verleiten zur Anstellung solcher Untersuchungen.

6) Es darf übrigens nicht unbemerkt bleiben, dass die Krystallhydrate des Natriums öfters $10H^2O$ enthalten, die des Magnesiums 6 und $7H^2O$ dass die Platindoppelsalze nach dem Typus PtM^2X^6 zusammengesetzt sind, u. s. w. Die weitere Ausarbeitung der Daten über die Krystallhydrate, Doppelsalze, Legirungen, Lösungen und ähnliche im *chemischen Sinne* schwache Verbindungen (d. h. solche, die schon durch schwache chemische Einflüsse leicht Aenderungen erleiden) würden wahrscheinlich ermöglichen, dieselben von einem allgemeinen Gesichtspunkt aus zu betrachten. Gegenwärtig werden diese Verbindungen nur nebenbei oder zufällig erforscht und die Daten, die sich auf sie beziehen, sind nicht systematisch geordnet, infolge dessen zunächst noch keine allgemeinen Folgerungen erwartet werden können. Noch vor Kurzem zur Zeit Gerhardts wurden nur drei Typen angenommen: RX, RX^2 und RX^3; der Typus RX^4 wurde erst später aufgestellt von (Cooper, Kekulé,

Die vier niederen Formen RX, RX^2, RX^3 und RX^4 kommen bei Verbindungen der Elemente sowol mit Chlor und Sauerstoff, als auch mit Wasserstoff vor, während die vier höheren Formen nur bei solchen den Charakter von Säuren zeigenden Verbindungen erscheinen, welche durch Chlor, Sauerstoff und ähnliche Elemente gebildet sind.

Unter den Sauerstoffverbindungen bieten die salzbildenden Oxyde, welche entweder als Basen oder als Säureanhydride Salze bilden können, in jeder Beziehung das grösste Interesse. Manche Elemente, wie z. B. Calcium und Magnesium geben nur ein salzbildendes Oxyd, z. B. MgO, welches der Form MgX^2 entspricht. Die meisten Elemente erscheinen aber in mehreren Formen. Das Kupfer z. B. bildet CuX und CuX^2 oder Cu^2O und CuO. Wenn ein Element eine höhere Form RX^n bildet, so existiren meist, gleichsam infolge von Symmetrie, auch die niederen Formen RX^{n-2}, RX^{n-4} und überhaupt solche, die sich von der Form RX^n um eine paare Anzahl von X unterscheiden. Beim Schwefel z. B. sind die Formen SX^2, SX^4 und SX^6 bekannt, z. B. SH^2, SO^2 und SO^3. Letztere, SX^6, ist die höchste Form, dagegen fehlen vollständig die Formen SX^5 und SX^3. Zuweilen erscheinen aber bei ein und demselben Elemente auch paare und unpaare Formen. Beim Kupfer und Quecksilber z. B. sind die Formen RX und RX^2 bekannt.

Von den **salzbildenden** Oxyden sind bis jetzt nur die weiter unten angeführten **acht Formen** bekannt. Diese bestimmen die möglichen Verbindungsformen der Elemente, wenn in Betracht gezogen wird, dass ein Element, das in einer bestimmten Form auftritt, auch niedere Formen bilden kann. Aus diesem Grunde ist die seltene Form der **Suboxyde** oder Quadrantoxyde (z. B. Ag^4O) nicht charakteristisch, denn ihr entspricht immer eine höhere Oxydationsstufe und ihre Verbindungen zeichnen sich durch grosse Un-

---

Butlerow und and.) hauptsächlich zur Verallgemeinerung der Daten über die Kohlenstoffverbindungen. Auch gegenwärtig begnügen sich noch Viele mit diesen Typen, von denen auch die höheren Formen, z. B. RX^5 von RX^3 in derselben Weise abgeleitet werden wie $POCl^3$ von PCl^3, unter der Annahme, dass der Sauerstoff sich mit dem Chlor (wie in HClO) und Phosphor in unmittelbarer Verbindung befindet. Gegenwärtig ist es aber vollkommen einleuchtend, dass durch die Formen RX, RX^2, RX^3 und RX^4 allein die Verschiedenartigkeit der Erscheinungen nicht zum Ausdruck gebracht werden kann. Man gelangte zu dieser Ueberzeugung, als Wurtz bewiesen hatte, dass das Phosphorpentachlorid nicht als eine Verbindung der Molekeln $PCl^3 + Cl^2$, in welche es wol zerfallen kann, sondern als eine ganze Molekel, PCl^5, zu betrachten ist, welche ebenso in Dampfform übergeht, wie PF^5 und SiF^4. Die Nothwendigkeit der Annahme noch höherer Formen als RX^8 liegt gegenwärtig noch nicht vor, wird aber meiner Ansicht später doch eintreten. Einige Thatsachen, welche weiterhin angeführt sind, werden diese Ansicht beweisen, an dieser Stelle erwähne ich nur die folgende. Die Oxalsäure $C^2H^2O^4$ bildet nämlich ein Krystallhydrat mit $2H^2O$ welches auf den Typus CH^4 oder speziell auf den Aethantypus C^2H^6, wo alle Wasserstoffatome durch den Wasserrest ersetzt sind: $C^2H^2O^4 2H^2O = C^2(OH)^6$, nicht nur zurückgeführt werden kann, sondern auch zurückgeführt werden muss.

beständigkeit aus, indem sie leicht in den einfachen Körper und die höhere Form zerfallen (z. B. $Ag^4O = 2Ag + Ag^2O$). Viele Elemente bilden ausserdem Uebergangsformen, intermediäre Oxyde, welche, wie N^2O^4, in die niedere und höhere Form zerfallen können. Das Eisen z. B. bildet den Magneteisenstein (Eisenhammerschlag) Fe^3O^4, welcher in jeder Beziehung (seinen Reaktionen nach) als eine Verbindung des Oxyduls Fe O mit dem Oxyde Fe^2O^3 erscheint. Die selbstständigen mehr oder weniger beständigen Verbindungen entsprechen den folgenden acht Formen:

R^2O, Salze RX, Hydrate R(OH). Meistens Basen wie: K^2O, Na^2O, Hg^2O, Ag^2O, Cu^2O; wenn saure Oxyde dieser Form existiren, so sind sie sehr selten, entstehen nur mit Elementen von ausgeprägten Säurecharakter und besitzen trotzdem nur schwach saure Eigenschaften, z. B. Cl^2O.

R^2O^2 oder RO, Salze RX^2, Hydrate $R(OH)^2$, einfachste basische Salze R^2OX^2 oder R(OH)X. Gleichfalls fast ausschliesslich Basen, aber mit schwächer entwickelten basischen Eigenschaften, als in der vorhergehenden Form, z. B.: CaO, MgO, BaO, PbO, FeO, MnO u. s. w.

R^2O^3, Salze RX^3, Hydrate $R(OH)^3$, RO(OH), einfachste basische Salze ROX, $R(OH)X^2$. Wenig energische Basen z. B. Al^2O^3, Fe^2O^3, Tl^2O^3, Sb^2O^3, die sauren Eigenschaften gleichfalls wenig entwickelt, z. B. in B^2O^3, aber bei den Metalloiden schon ausgesprochene Säuren, z. B. P^2O^3, $P(OH)^3$.

R^2O^4 oder RO^2, Salze RX^4 oder ROX^2, Hydrate $R(OH)^4$, $RO(OH)^2$. Selten (schwache) Basen, wie ZrO^2, PtO^2, meist saure Oxyde, aber die sauren Eigenschaften im Allgemeinen noch schwach hervortretend, wie bei CO^2, SO^2, SnO^2. In dieser, der vorhergehenden und der folgenden Form erscheinen viele intermediäre Oxyde.

R^2O^5, Salze hauptsächlich von der Zusammensetzung ROX^3, RO^2X. $RO(HO)^3$, $RO^2(OH)$, selten RX^5. Der basische Charakter schwach (X—ein einfaches oder zusammengesetztes Halogen, z. B. NO^3, Cl), der saure vorherrschend, wie in N^2O^5, P^2O^5, Cl^2O^5, dann X=OH, OK, z. B. $NO^2(KO)$.

R^2O^6 oder RO^3, Salze und Hydrate meist RO^2X, $RO^2(OH)^2$. Die Oxyde von saurem Charakter, wie SO^3, CrO^3, MnO^3. Basische Eigenschaften selten und schwach entwickelt, wie in UO^3.

R^2O^7, Salze RO^3X, Hydrate $RO^3(OH)$, saure Oxyde z. B. Cl^2O^7, Mn^2O^7. Die basischen Eigenschaften ebenso wenig entwickelt, wie die sauren in den Oxyden R^2O.

R^2O^8 oder RO^4. Sehr seltene Form, nur in OsO^4 und RuO^4 bekannt.

Aus dem Umstande, dass die Säurehydrate und Salze in deren Zusammensetzung ein Atom eines Elementes eingeht, in allen hö-

heren Formen **nicht mehr als vier Atome Sauerstoff enthalten.** wie auch die höchste Oxydform RO^4, lässt sich ersehen, dass die Entstehung der salzbildenden Oxyde durch eine bestimmte allgemeine Ursache beeinflusst wird, welche wol am einfachsten in den Grundeigenschaften des Sauerstoffs zu suchen ist. Das Hydrat des Oxyds RO^2 ist in der höchsten Form $RO^2 2H^2O = RH^4O^4 = R(HO)^4$. Diese Zusammensetzung besitzen z. B. das Kieselerdehydrat und die demselben entsprechenden Salze $Si(MO)^4$ (die Monosilikate). Das Oxyd R^2O^5 entspricht dem Hydrate $R^2O^5 3H^2O = 2RH^3O^4 = 2RO(OH)^3$, dessen Form z. B. die Orthophosphorsäure PH^3O^4 besitzt. Das Hydrat des Oxyds RO^3 ist $RO^3H^2O = RH^2O^4 = RO^2(OH)^2$; hierher gehört z. B. die Schwefelsäure. Das R^2O^7 entsprechende Hydrat ist augenscheinlich $RHO^4 = RO^3(OH)$; diese Form kommt z. B. der Ueberchlorsäure zu. Ausser dem Gehalte an O^4 ist hier noch zu berücksichtigen, dass **die Menge des Wasserstoffs in Hydrate gleich dem Gehalte an Wasserstoff in der Wasserstoffverbindung ist.** Das Silicium z. B. bildet SiH^4 und SiH^4O^4, der Phosphor PH^3 und PH^3O^4, der Schwefel SH^2 und SH^2O^4. das Chlor ClH und $ClHO^4$. Wenn dies auch keine Erklärung ergibt, so führt es wenigstens zu einem harmonischen und allgemeinen System durch die Zusammenfassung: **dass die Elemente sich mit einer desto grösseren Sauerstoffmenge verbinden, je weniger Wasserstoff sie binden können** Da diese Gesetzmässigkeit den Schlüssel zum Verständniss aller weiteren Folgerungen enthält, so geben wir derselben eine allgemeinere Formulirung. Wenn ein Element R die Wasserstoffverbindungen RH^n bildet, so ist das Hydrat seines höchsten Oxydes RH^nO^4 und das höchste Oxyd enthält daher $2RH^nO^4 - nH^2O = R^2O^{8-n}$. Das Chlor z. B. bildet ClH, das Hydrat $ClHO^4$ und das höchste Oxyd Cl^2O^7. Der Kohlenstoff: CH^4 und CO^2; diesen letzteren analog sind auch SiH^4 und SiO^2, die höchsten Verbindungen des Siliciums mit Wasserstoff und Sauerstoff. Die Mengen des Sauerstoffs und Wasserstoffs sind hier äquivalent. Der Stickstoff verbindet sich mit einer grösseren Menge Sauerstoff zu N^2O^5, dafür aber mit einer geringeren Menge Wasserstoff zu NH^3. *Die Summe der Aequivalente Wasserstoff und Sauerstoff*, die mit einem Atom Stickstoff in dessen höchsten Formen in Verbindung sind, *beträgt* wie immer *acht*. Ebendasselbe ist auch bei den anderen sich mit Sauerstoff und Wasserstoff verbindenden Elementen der Fall. Der Schwefel z. B. bildet SO^3, folglich kommen auf ein Atom Schwefel sechs Aequivalente Sauerstoff und SH^2 enthält zwei Aequivalente Wasserstoff. Die Summe ist wieder gleich acht. Dasselbe ergibt sich auch aus dem Verhältniss von Cl^2O^7 und ClH. Es zeigt dies, dass die Fähigkeit der Elemente zur Vereinigung mit anderen Elementen, die so verschiedenartig wie Sauerstoff und Wasserstoff sind, einer allge-

meinen Gesetzmässigkeit unterliegt, welche in dem System der Elemente ihre Formulirung findet [7]).

Aus dem Vorhergehenden ersieht man nicht nur die Regelmässigkeit und Einfachheit, denen die Bildung und die Eigenschaften der Oxyde und überhaupt aller Verbindungen der Elemente unterliegen, sondern man erhält auch ein neues, sicheres Mittel zur Erkennung der Aehnlichkeit der Elemente unter einander. Aehnliche Elemente geben ähnliche Verbindungsformen, sowol höhere, als auch niedere. Wenn CO^2 und SO^2 sowol ihren physikalischen, als auch chemischen Eigenschaften nach sehr ähnliche Gase sind, so liegt die Ursache dieses nicht in der Aehnlichkeit des Schwefels mit dem Kohlenstoffe, sondern in der Identität der Verbindungsform RX^4, in welcher beide Oxyde erscheinen und in dem Einfluss der relativ grossen Menge Sauerstoff, den derselbe immer auf die Eigenschaften seiner Verbindungen ausübt. Dass zwischen dem Kohlenstoffe und Schwefel in der That nur eine geringe Aehnlichkeit besteht, ergibt sich nicht allein daraus, dass CO^2 die *höchste Oxydationsform* des Kohlenstoffs ist, während SO^2 sich weiter zu SO^3 oxydiren kann, sondern auch aus allen anderen Verbindungen dieser Elemente, z. B. SH^2 und CH^4, SCl^2 und CCl^4, welche weder ihrer Form, noch ihren chemischen Eigenschaften nach einander ähnlich sind. Am deutlichsten offenbart sich die Unähnlichkeit zwischen C und S in der verschiedenen Zusammensetzung ihrer höchsten Oxydationsstufen: CO^2 beim Kohlenstoff und SO^3 beim Schwefel. Bei den einander ähnlichen Halogenen sind sowol die niederen, als auch die höheren Verbindungsformen ein und dieselben; desgleichen bei den Alkalimetallen und den Erdalkalimetallen. Schon seit Langem sind mehrere Gruppen ähnlicher Metalle

7) Den Oxyden von der Form der Suboxyde R^4O entsprechen der Aequivalenz nach die Wasserstoffverbindungen R^2H. Solche Verbindungen bilden Palladium, Natrium und Kalium; es ist nun bemerkenswerth, dass diese Elemente in dem periodischen System einander nahe stehen und dass in den Gruppen, in welchen die Wasserstoffverbindungen R^2H erscheinen, auch die Quadrantoxyde R^4O auftreten.

Um die Darlegung des Gegenstandes nicht zu kompliziren, berühre ich hier das Verhältniss der Hydrate zu den Oxyden und das der Oxyde zu einander nur in allgemeinen Umrissen. Den Begriff der Orthosäuren und der normalen Säuren z. B. werde ich bei der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure entwickeln.

Da bei der weiteren Auseinandersetzung des periodischen Gesetzes nur die Oxyde, welche Salze bilden, in Betracht gezogen werden, so theile ich an dieser Stelle folgende sich auf die Hyperoxyde beziehende Angaben mit. Von **Hyperoxyden**, die dem Wasserstoffhyperoxyd entsprechen, sind bis jetzt die folgenden bekannt: H^2O^2, Na^2O^2, S^2O^7 (als HSO^4?), K^2O^4, K^2O^2, CaO^2, TlO^3, Cr^2O^7, CuO^2(?) Rb^2O^2, SrO^2, Ag^2O^2, CsO^2, Cs^2O^2, BaO^2 **und** UO^4. Es ist wahrscheinlich, dass bei weiteren Untersuchungen noch andere Hyperoxyde entdeckt werden. An den gegenwärtig bekannten lässt sich die Periodizität verfolgen, denn Hyperoxyde bilden die Elemente der 1-sten Gruppe (Li ausgenommen), welche R^2O geben, und sodann die Elemente der VI-ten Gruppe, welche dazu besonders geneigt zu sein scheinen.



bekannt: Analoga besitzen z. B. der Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und andere Elemente, deren Gruppen noch weiterhin betrachtet werden sollen. Bei dieser Betrachtung tauchen aber unwillkührlich die Fragen auf: was denn die Ursache dieser Aehnlichkeit ist und wie sich diese Gruppen zu einander verhalten? Wenn diese Fragen nicht beantwortet werden, so kann man bei der Zusammenstellung der Gruppen leicht irre gehen, da die Begriffe in Bezug auf den Grad der Aehnlichkeit immer relativ sein werden und weder scharf begrenzt noch genau definirt werden können. Das Lithium z. B. ist in einer Beziehung dem Kalium ähnlich, in anderen wieder dem Magnesium; das Beryllium ähnelt dem Aluminium und dem Magnesium. Das Thallium zeigt, wie schon bei seiner Entdeckung festgestellt wurde, viel Aehnlichkeit mit dem Blei und Quecksilber, aber es besitzt auch Eigenschaften, die dem Lithium und Kalium zukommen. Wenn kein Maass angelegt werden kann, so ist man natürlich gezwungen, sich mit Annäherungen und Zusammenstellungen zu begnügen, welche nicht auf scharfen und genauen, sondern nur scheinbaren Merkmalen beruhen. Aber die Elemente besitzen eine genau messbare und keinem Zweifel unterliegende Eigenschaft, welche in ihrem Atomgewichte zum Ausdruck kommt. Die Grösse desselben zeigt die relative Masse des Atoms an oder,—um den Begriff des Atoms zu vermeiden, — das Verhältniss zwischen den Massen, welche die chemisch selbständigen Individuen oder Elemente bilden. Dem Sinne aller unserer physikalisch-chemischen Kentnisse nach ist aber die Masse einer Substanz eben die Eigenschaft, von welcher alle anderen Eigenschaften der Materie abhängen müssen, denn sie werden durch dieselben Bedingungen und Kräfte bestimmt, welche sich in dem Gewicht eines Körpers offenbaren; das Gewicht ist aber der Masse der Substanz direkt proportional. Es ist daher am natürlichsten, nach einer Abhängigkeit zwischen den Eigenschaften und Aehnlichkeiten einerseits und den Atomgewichten der Elemente andererseits zu suchen.

Es ist dies der Grundgedanke, der zur **Anordnung aller Elemente nach der Grösse ihres Atomgewichtes zwingt.** Hierbei fällt es aber sofort in die Augen, dass sich die Eigenschaften in den Perioden der Elemente wiederholen. Die Beispiele sind uns schon bekannt:

F=19;	Cl=35,5;	Br=80;	J=127.
Na=23;	K=39;	Rb=85;	Cs=133.
Mg=24;	Ca=40;	Sr=87;	Ba=137.

Diese drei Gruppen offenbaren das Wesen der Sache. Die Halogene besitzen ein kleineres Atomgewicht als die Alkalimetalle, deren Atomgewichte wieder kleiner als die der Erdalkalimetalle sind. Wenn daher **alle Elemente nach der Grösse ihres Atomgewichts geordnet werden**, so ergibt sich **eine periodische Wiederholung der Ei-**

genschaften. Durch das **Gesetz der Periodizität** wird dies folgendermaasen zum Ausdruck gebracht: *die Eigenschaften der einfachen Körper, wie auch die Formen und Eigenschaften der Verbindungen der Elemente befinden sich in einer periodischen Abhängigkeit* (oder bilden, algebraisch ausgedrückt eine periodische Funktion) *von der Grösse des Atomgewichts der Elemente* [8]). Nach diesem Gesetze ist **das periodische System der Elemente** aufgestellt worden (vergl. die

---

8) In der Form, welche ich hier dem periodischen Gesetz und dem periodischen System der Elemente gegeben habe, ist dasselbe auch in der ersten Auflage dieses Werkes erschienen, das ich im Jahre 1868 begonnen und 1871 beendet hatte. Um die Gesammtheit unserer Kenntnisse über die Elemente auseinandersetzen zu können, habe ich mich in das Verhalten derselben zu einander viel hineindenken müssen. Anfangs 1869 schickte ich vielen Chemikern einen besonderen Abdruck meines: *Versuches zu einem System der Elemente auf Grund ihres Atomgewichts und ihrer chemischen Aehnlichkeit»* zu und in der März-Sitzung des Jahres 1869 machte ich der «Russischen Chemischen Gesellschaft «in St. Petersburg eine Mittheilung «*Ueber die Korrelation der Eigenschaften mit dem Atomgewicht der Elemente*». Das in dieser Abhandlung Mitgetheilte ist folgendermassen resümirt: 1) Die nach der Grösse ihres Atomgewichts geordneten Elemente zeigen eine deutliche *Periodizität* der Eigenschaften. 2) Elemente, die in ihrem chemischen Verhalten ähnlich sind, besitzen entweder einander nahe kommende Atomgewichte (Pt, Jr, Os) oder stetig und gleichförmig zunehmende (K, Rb, Cs). 3) Die Anordnung der Elemente oder ihrer Gruppen nach der Grösse des Atomgewichts entspricht ihrer sogenannten *Werthigkeit*. 4) Die in der Natur am meisten verbreiteten Elemente besitzen ein geringes Atomgewicht und alle Elemente mit geringem Atomgewichte charakterisiren sich durch scharf hervortretende Eigenschaften; dieselben sind daher typische Elemente. 5) Die *Grösse* des Atomgewichts bestimmt den Charakter eines Elementes. 6) Es ist zu erwarten, das noch viele *unbekannte* einfache Körper entdeckt werden, z. B. dem Al und Si ähnliche Elemente mit einem Atomgewicht von 65—75. 7) Die Grösse des Atomgewichtes eines Elementes kann zuweilen einer Korrektur unterworfen werden, wenn Analoga desselben bekannt sind. Das Atomgewicht des Te z. B. muss nicht 128, sondern 123—126 betragen. 8) Manche Analogien der Elemente lassen sich nach der Grösse ihres Atomgewichtes entdecken.

Diese Zeilen enthalten Alles, was die periodische Gesetzmässigkeit betrifft. Die darauf folgenden Abhandlungen (1870—72) über denselben Gegenstand (z. B. die Mittheilungen in der Russischen chemischen Gesellschaft, auf dem Naturforscher-Kongress in Moskau, in der St. Petersburger Akademie der Wissenschaften und in Liebig's Annalen) enthalten nur Anwendungen der angeführten Aufstellungen, welche späterhin ihre Bestätigungen fanden und zwar durch die Arbeiten Roscoe's, Carnelley's, Thorpe's und anderer in England, durch Rammelsberg (in Bezug auf das Cerium und Uran), L. Meyer (in Bezug auf das spezifische Volum der Elemente), Zimmermann (in Bezug auf das Uran), sodann hauptsächlich durch Cl. Winkler (der das Germanium entdeckte und dessen Identität mit dem Eka-Silicium zeigte) und Andere in Deutschland, durch Lecoq de Boisbaudran (der das Gallium=Eka-Aluminium entdeckte) in Frankreich, durch Cleve (in Bezug auf die Atomgewichte der Ceritmetalle), Nilson (den Entdecker des Scandiums = Eka-Bor) und Nilson und Pettersson (welche die Dampfdichte des $BeCl^2$ bestimmten) in Schweden und durch Brauner (der das Ce untersuchte und das Atomgewicht des Fe = 125 bestimmte) in Oesterreich.

Ich halte es für nothwendig mitzutheilen, dass ich bei der Aufstellung des periodischen Systems der Elemente die früheren Arbeiten von Dumas, Gladstone,



nebenstehende Tabelle). Die Elemente sind nach ihrem Atomgewicht unter Berücksichtigung der 8 Formen der Oxyde geordnet, welche wir auf den vorhergehenden Seiten betrachtet haben: die 1-ste Gruppe bilden die Elemente, deren höchste Oxyde R^2O und deren Salze folglich RX sind; zur 2-ten Gruppe gehören die Elemente, welche die höchste Oxydationsstufe R^2O^2 oder RO geben; zur 3-ten, die R^2O^3 bilden u. s. w. Gleichzeitig befinden sich aber die Elemente aller Gruppen, die ihren Atomgewichte nach einander am nächsten kommen, in Reihen, deren im Ganzen 12 sind. Die paaren und unpaaren Reihen der einzelnen Gruppen bilden dieselben Formen, unterscheiden sich aber in ihren Eigenschaften, só dass zwei neben einander stehende Reihen, eine paare und eine unpaare, z. B. die 4-te und 5-te Reihe eine Periode bilden. Es bilden folglich die Elemente der 4-ten, 6-ten, 8-ten, 10-ten und 12-ten Reihe oder die der 3-ten, 5-ten, 7-ten, 9-ten und 11-ten Reihe Analoga. Solche analoge Elemente sind die Halogene, die Alkalimetalle und andere. Zwei neben einander stehende Reihen, eine paare und eine unpaare, bilden auf diese Weise eine grosse **Periode**. Die Perioden beginnen mit den Alkalimetallen und schliessen mit den Halogenen ab. Die Elemente der beiden ersten Gruppen, deren Atomgewichte die kleinsten sind, besitzen

---

Pettenkofer, Kremers und Lenssen über die Atomgewichte ähnlicher Elemente benutzt habe, dass mir aber die den meinigen vorhergegangenen Arbeiten von *de Chancourtois* in Frankreich (Vis tellurique oder die Spirale der Elemente nach ihren Eigenschaften und Aequivalenten) und von *J. Newlands* in England (Law of octaves, nach welchem z. B. H, F, Cl, Cr, Br, Pd, J, Pt die erste und O, S, Fe, Se, Ru, Fe, Au, Th die zweite Oktave bilden), in welchen einige Keime des periodischen Gesetzes zu sehen sind, unbekannt waren. Was die Untersuchungen von Professor Lothar Meyer in Bezug auf das periodische Gesetz betrifft, so ist es (Anm. 12 und 13 dieses Kap.) nach der Untersuchungs-Methode seiner ersten Abhandlung (Lieb. Ann. Suppl. VII. 1870 pag. 354) zu urtheilen, in welcher er gleich Anfangs ein Referat meiner oben angeführten Untersuchung aus dem Jahre 1869 zitirt, augenscheinlich, dass er das periodische Gesetz in der Form angenommen hat, in welcher ich dasselbe aufgestellt hatte.

Zum Schlusse dieser historischen Bemerkung halte ich es für nützlich, darauf hinzuweisen, dass kein einziges von den allgemein giltigen Naturgesetzen auf einmal begründet worden ist; immer sind der Feststellung derselben Andeutungen voraus gegangen. Die Anerkennung eines Gesetzes erfolgt jedoch nicht, wenn es seiner ganzen Bedeutung nach vollständig begriffen, sondern erst wenn es durch den Versuch bestätigt wird, denn die Naturforscher müssen den Versuch als höchste Instanz zur Entscheidung ihrer Kombinationen und Ansichten betrachten. Daher sehe ich, meinerseits, in Roscoe, de Boisbaudran, Nilson, Winkler, Brauner, Carnelley, Thorpe und Anderen, welche die Anwendbarkeit des periodischen Gesetzes in der chemischen Wirklichkeit bewiesen haben, die wahren Begründer des periodischen Gesetzes, zu dessen weiterer Entwickelung neue Kräfte erwartet werden müssen. Die bereits vorliegenden Versuche, deren in den folgenden Anmerkungen Erwähnung geschehen wird, können gegenwärtig noch nicht als solche angesehen werden, die irgend welche Aufklärung in die Fragen bringen, welche beim Studium dieses Gesetzes unwillkührlich auftauchen.

Anordnung der Elemente nach Gruppen und Reihen.

GRUPPE:	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Reihe: 1	. H			RH^4	RH^5	RH^2	RH	Wasserstoffverbindungen.
» 2	Li	Be .	B	C .	N .	O .	F .	
» 3	. Na	Mg	. Al	. Si	. P	. S	Cl	
» 4	K .	Ca .	Sc .	Ti .	V .	Cr .	Mn .	Fe. Co. Ni. Cu.
» 5	. (Cu)	. Zn	. Ga	Ge	. As	. Se	. Br	
» 6	Rb. .	Sr .	Y .	Zr .	Nb .	Mo .	— .	Ru. Rh. Pd. Ag.
» 7	. (Ag)	Cd	. In	. Sn	. Sb	. Te	. J	
» 8	Cs .	Ba .	La	Ce .	Di? .	— .	— .	— — — —
» 9	. —	. —	. —	. —	. —	. —	. —	
» 10	— .	— .	Yb .	— .	Ta .	W .	— .	Os. Ir. Pt. Au.
» 11	. (Au)	. Hg	. Tl	. Pb	. Bi	. —	. —	
» 12	— .	— .	— .	Th .	— .	U .	— .	
	R^2O	R^2O^2 RO	R^2O^3	R^2O^4 RO^2	R^2O^5	R^2O^6 RO^3	R^2O^7	Höchste salzbildende Oxyde RO^4

ATOMGEWICHTE DER ELEMENTE.

Anordnung der Elemente nach Perioden.

Gruppen.	Höchste salzbildende Oxyde.		Typische oder 1-te kleine Periode.	GROSSE PERIODEN. 1-te	2-te	3-te	4-te	5-te
I	R^2O		Li = 7	K 39	Rb 85	Cs 133	— —	— —
II	RO		Be = 9	Ca 40	Sr 87	Ba 137	— —	— —
III	R^2O^3		B = 11	Sc 44	Y 89	La 138	Yb 173	— —
IV	RO^2		C = 12	Ti 48	Zr 90	Ce 140	— —	Th 232
V	R^2O^5		N = 14	V 51	Nb 94	— —	Ta 182	— —
VI	RO^3		O = 16	Cr 52	Mo 96	— —	W 184	Ur 240
VII	R^2O^7		F = 19	Mn 55	— —	— —	— —	— —
VIII				Fe 56	Ru 101	— —	Os 190	— —
				Co 58½	Rh 103	— —	Jr 193	— —
				Ni 59	Pd 106	— —	Pt 194	— —
I	R^2O	H = 1	Na = 23	Cu 63	Ag 108	— —	Au 197	— —
II	RO		Mg = 24	Zn 65	Cd 112	— —	Hg 200	— —
III	R^2O^3		Al = 27	Ga 70	Jn 113	— —	Tl 204	— —
IV	RO^2		Si = 28	Ge 72	Sn 118	— —	Pb 206	— —
V	R^2O^5		P = 31	As 75	Sb 120	— —	Bi 208	— —
VI	RO^3		S = 32	Se 79	Te 125	— —	— —	— —
VII	R^2O^7		Cl = 35½	Br 80	J 127	— —	— —	— —
			2-te kleine Periode.	1-te	2-te	3-te	4-te	5-te
				Grosse Perioden.				

gerade infolge dieses Umstandes [9]), neben den gemeinschaftlichen Eigenschaften der Gruppe, auch viele selbstständige Eigenschaften. Das Fluor z. B. unterscheidet sich in Vielem von den anderen Halogenen, das Lithium von den übrigen Alkalimetallen u. s. w. Die Elemente mit dem kleinsten Atomgewicht kann man als **typische Elemente** betrachten; zu denselben gehören:

H.
Li. Be. B. C. N. O. F.
Na. Mg. . . . .

In der vorliegenden Tabelle sind alle übrigen Elemente nicht nach Gruppen und Reihen, sondern *nach Perioden* geordnet:

Paare Reihen.											Mg.	Al.	Si.	P.	S.	Cl.
K.	Ca.	Sc.	Ti.	V.	Cr.	Mn.	Fe.	Co.	Ni.	Cu.	Zn.	Ca.	Ge.	As.	Se.	Br.
Rb.	Sr.	Y.	Zr.	Nb.	Mo.	—	Ru.	Rh.	Pd.	Ag.	Cd.	In.	Sn.	Sb.	Te.	J.
Cs.	Ba.	La	Ce.	Di?	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	Yb.	—	Ta.	W.	—	Os.	Ir.	Pt.	Au.	Hg.	Tl.	Pb.	Bi.	—	—
—	—	—	Th.	—	U						Unpaare Reihen.					

Um in das Wesen der Sache einzudringen, muss im Auge behalten werden, dass hier in jeder Zeile das Atomgewicht der Elemente allmählich zunimmt; in der zweiten Zeile z. B. steigt es von K=39 bis auf Br=80, (welches das 17-te Element ist), die zwischenliegenden Elementen haben ein von 39 bis auf 80 steigendes Atomgewicht.

Denselben Grad von Aehnlichkeit, den wir zwischen K, Rb und Cs oder Cl, Br und J oder Ca, Sr und Ba angetroffen haben, finden wir auch zwischen den Elementen der anderen vertikalen Kolumnen. Zn, Cd und Hg z. B. sind die nächsten Analoga des Magnesiums, welche wir im nächsten Kapitel betrachten werden. Die übrigen Elemente sind weiterhin (im vorliegenden Buche) gleichfalls nach dem periodischen Systeme vertheilt und beschrieben. Die Anordnung der Elemente nach Gruppen, Reihen und Perioden zeigen die beigegebenen Tabellen. Um den Sachverhalt richtig aufzufassen ist es von grosser Wichtigkeit sofort die Einsicht zu erlangen [10]), dass

9) In analoger Weise zeigen in der Reihe der Homologen organischer Verbindungen (vrgl. Kap. 8) die ersten Glieder, die am wenigsten Kohlenstoff enthalten, trotzdem sie die allgemeinen Eigenschaften aller Homologen besitzen, immer auch einige schärfer hervortretende Eigenheiten.

10) Ausser der Anordnung der Elemente: a) in aufsteigender Ordnung nach der Grösse ihres Atomgewichts, unter Angabe ihrer Analogien durch Bezeichnung dieser oder jener Eigenschaften sowol der *Elemente* (z. B. ihrer Fähigkeit zur Bildung dieser oder jener Verbindungsformen), als auch der *einfachen Körper* und der entsprechenden zusammengesetzten Körper (vergl. die beigegebene Tabelle); b) nach Perioden (vergleiche die erste Tabelle) und c) nach Gruppen und Reihen oder

jede Anordnung der Elemente nach ihrem Atomgewichte im Wesentlichen ein und dieselbe **Abhängigkeit — die Periodizität der Eigen-**

kleinen Perioden (zweite Tabelle)— sind mir noch die folgenden Methoden bekannt, durch welche die periodische Abhängigkeit der Elemente zum Ausdruck gebracht wird. 1) *In einer Ebene nach rechtwinkligen Koordinatenaxen.* Auf der Abszissenaxe werden die Atomgewichte aufgetragen, während die Ordinaten Eigenschaften bezeichnen, z. B. die spezifischen Volume oder Schmelztemperaturen. Diese sonst anschauliche Methode bietet den theoretischen Nachtheil, dass sie gar nicht auf die Existenz einer begrenzten und bestimmten Anzahl von Elementen in jeder Periode hinweist. Aus derselben folgt z. B. keineswegs, dass zwischen Mg und Al nicht noch ein Element mit dem Atomgewicht von etwa 25, dem Atomvolumen 13 und überhaupt mit mittleren Eigenschaften (in Bezug auf Mg und Al) existiren kann. Das wahre periodische Gesetz entspricht nicht einer stetigen Aenderung der Eigenschaften, die zugleich mit einer stetigen Aenderung des Atomgewichts vor sich geht, d. h. es drückt keine kontinuirliche Funktion aus, sondern eine unterbrochene (nicht fortlaufende) und multiple, da es ein rein chemisches Gesetz ist, das von den Begriffen der Atome und Molekeln ausgeht, die sich in multiplen Verhältnissen mit einander verbinden; als ein solches Gesetz stützt es sich *vor Allem* auf die Verbindungsformen, die nicht zahlreich und arithmetisch einfach sind und sich *wiederholen*, ohne stetige Uebergänge zu zeigen; daher befindet sich in jeder Periode nur eine bestimmte Anzahl von Gliedern. Aus diesem Grunde kann sich zwischen Mg, das $MgCl^2$, und Al, das AlX^3 bildet, nicht noch irgend ein anderes Element befinden; die Unterbrechung erfolgt nach dem Gesetze der multiplen Proportionen. Das periodische Gesetz darf daher nicht durch geometrische Figuren ausgedrückt werden, unter welchen immer etwas kontinuirliches verstanden wird, sondern es ist dieselbe Methode anzuwenden, wie in der Theorie der Zahlen. Daher habe ich auch das periodische Verhalten der Elemente niemals durch geometrische Figuren ausgedrückt, zu deren Hilfe ich auch nie zugreifen gedenke. 2) *In der Ebene durch eine Spirale.* Von einem Centrum aus zieht man den Grössen der Atomgewichte parallele Radien, trägt die einander ähnlichen Elemente auf diesen Radien auf und vertheilt die Kreuzungspunkte längs der Spirale. Diese von Chaucourtois, Baumhauer, E. Huth und Anderen angewandte Methode besitzt die Nachtheile der vorhergehenden, beseitigt aber die Unbestimmtheit in der Anzahl der Elemente in einer Periode. In dieser Methode ist nur das Bestreben zu sehen die komplizirten Verhältnisse zu einer einfachen anschaulichen Darstellung zu bringen, da die Gesetzmässigkeit der Spirale, ebenso wie die Anzahl der Radien durch nichts bedingt wird. 3) Nach den *Linien der Werthigkeit*, welche parallel, wie bei Reynold's und Rev. S. Haugthon, oder abfallend, wie bei Crookes, auf beiden Seiten einer Axe gezogen werden, auf welcher nach der Grösse ihrer Atomgewichte die Elemente aufgetragen werden, so dass auf eine Seite die Glieder der paaren Reihen (paramagnetische Elemente, wie O, K, Fe) und auf die andere die Glieder der unpaaren Reihen (diamagnetische, wie S, Cl, Zn, Hg) kommen. Durch Verbinden der auf diese Weise erhaltenen Punkte erhält man eine periodische Kurve, welche Crookes mit den Schwingungen eines Pendels vergleicht; dagegen betrachtet Haughton die Kurve als eine kubische. Diese Methode wäre sehr anschaulich, wenn sie nicht die Forderung enthielte, dass z. B. der Schwefel für zweiwerthig oder das Mangan für einwerthig angesehen werde, denn beide Elemente bilden in diesen Formen nur unbeständige Verbindungen; ausserdem ist für den Schwefel die niedrigste, noch mögliche Form SX^2 und für das Mangan die höchste mögliche Form als Basis angenommen, ohne zu berücksichtigen, dass das Mangan nur nach der Analogie von $KMnO^4$ mit $KClO^4$ als ein einwerthiges Element betrachtet werden hann. Bei Reynolds und Crookes befinden sich sodann die Elemente H, Fe, Ni, Co und andere ausserhalb der Linien der Werthigkeit

schaften — zum Ausdruck bringt [11]). In Bezug auf diese Abhängigkeit ist Folgendes in Betracht zu ziehen:

1) Die Formen der höchsten Sauerstoffverbindungen werden durch

---

und das Uran wird ohne allen Grund für zweiwerthig gehalten. 4) Nach den *Drehungsflächen* in den Kreuzungspunkten mit bestimmten anderen Flächen. Ein Versuch die Elemente nach diesem Prinzipe zu ordnen, um ihre periodische Abhängigkeit zum Ausdruck zu bringen, ist von Rantzew gemacht worden. Es ist jedoch über diesen Versuch, der nicht ohne Interesse zu sein scheint, bis jetzt nichts Näheres veröffentlicht, sondern nur eine Mittheilung in der Russ. chem. Gesellschaft gemacht worden. 5) *Durch Exponentialfunktionen in ganzen Zahlen*; z. B. durch die Funktion: $A = 15n - 15\,(0{,}9375)^t$ sucht E. J. Mills (1886) alle Atomgewichte auszudrücken, indem er n und t als ganze Zahlen ändert. Beim Sauerstoff z. B. ist n=2 und t=1, woraus sich für A=15,94 ergibt, beim Antimon ist n=9, t=0 und A=120 u. s. w. Der Werth von. n ändert sich von 1 bis 16 und t von 0 bis 59. Eine Analogie kommt hierbei kaum zum Vorschein, da z. B. beim Cl $n = 3$ und $t = 7$ ist, beim Brom sind diese Zahlen 6 und 6, beim J — 9 und 9, beim K — 3 und 14, beim Rb — 6 und 18 und beim Cs — 9 und 20; eine gewisse Regelmässigkeit scheint dennoch hervorzutreten. 6) Am natürlichsten ist der Versuch, die Abhängigkeit der Eigenschaften der einfachen Körper von ihren Atomgewichten durch *trigonometrische Funktionen* auszudrücken, da diese Abhängigkeit eine periodische ist, wie auch die Funktion der trigonometrischen Linien. Dieser Versuch, den Ridberg in Schweden (Lund 1884) und F. Flawitzky in Russland (Kasan 1887) gemacht haben, ist als der Ausarbeitung werth anzusehen, obgleich er das Fehlen von Uebergangs-Elementen z. B. zwischen Mg und Al gleichfalls nicht zum Ausdruck bringt, was aber sehr wesentlich und besonders wichtig ist. 7) Der erste Versuch in dieser letzteren Richtung ist 1888 im Journal der Russ. phys.-chem. Gesellschaft von *B. Tschitscherin* gemacht worden, der die Alkalimetalle einer ausführlichen Betrachtung unterzog und das folgende einfache Verhältniss zwischen den Atomvolumen dieser Metalle entdeckte: diese Volume sind alle $= A\,(2 - 0{,}0428\ A.\ n)$, wenn A das Atomgewicht bezeichnet und $n = 1$ bei Li und Na, bei $K = {}^4/_8$, bei $Rb = {}^3/_8$ und bei $Cs = {}^2/_8$ ist. Wäre n immer $= 1$, so müsste bei $A = 46^7/_8$ das Atomvolum $= 0$ sein und bei $A = 23^4/_8$ würde das grösste Volum erreicht werden; die Dichte würde mit der Zunahme von A wachsen. Um sowol die Aenderung von n, als auch das Verhältniss der Atomgewichte der Alkalimetalle zu den anderen Elementen und die Werthigkeit selbst zu erklären, lässt Tschitscherin die Atome aus der Urmaterie entstehen, betrachtet das Verhältniss der centralen Masse zur peripherischen und leitet, indem er von mechanischen Anfängen ausgeht, viele Eigenschaften der Atome aus der Wechselwirkung der inneren und peripherischen Theile eines jeden Atoms ab. Sein Versuch bietet viele interessante Zusammenstellungen, kann aber schon desswegen nicht weiter in Betracht gezogen werden, weil er noch unbeendet ist. Sodann nimmt Tschitscherin die Hypothese der Zusammensetzung aller Elemente aus einem Stoffe an, was gegenwärtig weder thatsächlich, noch spekulativ begründet werden kann. Als Ausgangspunkt aller seiner Kombinationen dienen die spezifischen Gewichte der Metalle bei einer bestimmten Temperatur (wobei es unbekannt ist, wie sich das Verhältniss bei anderen Temperaturen gestalten wird), während schon infolge mechanischer Einflüsse Aenderungen im spezifischen Gewicht eintreten können.

11) Zahlreiche Naturerscheinungen zeigen eine periodische Abhängigkeit; so z. B. erscheinen der Wechsel der Tages- und der Jahreszeiten und verschiedene andere Schwankungen als Aenderungen von periodischen Eigenschaften, welche von der Zeit und dem Raume abhängen. In den gewöhnlichen periodischen Funktionen ändert sich die eine Variable ununterbrochen, während die andere so lange anwächst, bis die Periode der Abnahme beginnt, um, wenn auch diese die Grenze erreicht.



die Gruppe bestimmt: die erste Gruppe bildet R^2O, die zweite R^2O^2 oder RO, die dritte R^2O^3 u. s. w. Es sind acht Formen von Oxyden und daher auch acht Gruppen vorhanden. Je zwei Gruppen bilden eine Periode; ein und dieselben Oxyd-Formen kommen in jeder Periode zweimal vor. In der mit K beginnenden Gruppe z. B. bilden Oxyde von der Zusammensetzung RO die Elemente

---

wieder zu wachsen. Mit der periodischen Funktion der Elemente verhält es sich anders: die Masse der Elemente nimmt nicht ununterbrochen zu, die Uebergänge geschehen sprungweise, z. B. vom Mg zum Al. Die Aequivalenz oder Werthigkeit springt direkt von 1 auf 2, auf 3 u. s. w. ohne Uebergänge. Diese Eigenschaften sind nun, meiner Ansicht nach, die wichtigsten; ihre Periodizität bildet das Wesen des periodischen Gesetzes, welches *die Eigenschaften der Elemente*, und nicht der einfachen Körper *zum Ausdruck* bringt. Die Eigenschaften der einfachen und zusammengesetzten Körper befinden sich in der periodischen Abhängigkeit vom Atomgewichte der Elemente nur desswegen, weil sie das Resultat der Eigenschaften der Elemente selbst sind, welche die einfachen und zusammengesetzten Körper bilden. Das periodische Gesetz erklären und ausdrücken heisst die Ursache des Gesetzes der multiplen Proportionen, den Unterschied der Elemente und die Aenderung ihrer Werthigkeit erklären und ausdrücken, und gleichzeitig verstehen, was Masse und Schwere bedeuten; dies kann aber gegenwärtig, meiner Ansicht nach, noch nicht geschehen. Aber ebenso, wie man, ohne die Ursache der Schwere zu kennen, die Gesetze der Schwere anwenden kann, kann man auch zu chemischen Zwecken die von der Chemie entdeckten Gesetze benutzen, ohne eine Erklärung der Ursache derselben zu besitzen. Die oben beschriebene Eigenartigkeit der chemischen Gesetze, welche sich auf die bestimmten chemischen Verbindungen und die Atomgewichte beziehen, zwingt zur Annahme, dass die Zeit zu ihrer ausführlichen Auslegung noch nicht erschienen ist und wie ich glaube, nicht früher erscheinen wird, als bis das Gesetz der Schwere, eines der Grundgesetze der Naturforschung, eine Erklärung gefunden haben wird.

Es muss hier noch an die vielseitigen Wechselbeziehungen zwischen den unzersetzbaren **Elementen und den zusammengesetzten Kohlenstoffradikalen** erinnert werden, auf welche schon längst (von Pettenkofer, Dumas und Anderen) die Aufmerksamkeit gelenkt worden war und welche vor Kurzem (1886) wieder von Carnelley und am eigenartigsten (1883) von **Pelopidas** auf Grund des periodischen Systems betrachtet worden ist. Pelopidas vergleicht eine aus 8 Kohlenwasserstoffradikalen von der Zusammensetzung C^nH^{2n+1}, C^nH^{2n} ... bestehende Reihe, z. B. aus C^6H^{13}, C^6H^{12}, C^6H^{11}, C^6H^{10}, C^6H^9, C^6H^8, C^6H^7 und C^6H^6 mit der Reihe der in 8 Gruppen geordneten Elemente. Die Aehnlichkeit tritt besonders deutlich darin hervor, dass die Radikale C^nH^{2n+1}, indem sie in Grenzverbindungen übergehen, sich mit X verbinden, die folgenden Glieder dagegen mit X^2, X^3.. X^8, und dass dem letzten Gliede das aromatische Radikal C^6H^5 folgt, welches wieder viele Eigenschaften des Radikals C^6H^{13} besitzt, wie dieses z. B. sich mit einem Atome zu C^6H^5X verbinden kann. Als eine Bestätigung des Parallelismus erscheint nach Pelopidas auch die Fähigkeit der genannten Radikale den Gruppen entsprechende Sauerstoffverbindungen zu bilden, welche sich allmählich den Säuren nähern. Die Radikale der I-ten Gruppe z. B. C^6H^{13} oder C^6H^5 bilden, ebenso wie die Alkalimetalle, Oxyde von der Form R^2O und Hydrate RHO; in der III-ten Gruppe entstehen die Oxyde R^2O^3 und die Hydrate RO^2H, z. B. aus der Reihe CH^3 dieser Gruppe das Oxyd $(CH)^2O^3$ oder $C^2H^2O^3$, d. h. das Ameisensäureanhydrid und das Hydrat CHO^2H — die Ameisensäure. In der VI-ten Gruppe erscheint bei C^2 als das Oxyd RO^3—C^2O^3, dessen Hydrat $C^2H^2O^4$ ist, d. h. gleichfalls eine zweibasische Säure—die Oxalsäure, wie bei den Mineralsäuren die Schwefelsäure. Indem Pelopidas seine Anschauungen

Ca und Zn, von der Zusammensetzung RO^3 die Elemente Mo und Te u. s. w. Die Oxyde der paaren Reihen, selbstverständlich von derselben Form, besitzen stärkere basische Eigenschaften als die Oxyde der unpaaren Reihen. Diesen letzteren Oxyden ist hauptsächlich der Säurecharakter eigen. Daher stehen die Elemente, die ausschliesslich Basen bilden, also die Alkalimetalle, am Anfang der Perioden, während die nur Säuren bildenden Elemente, die Halogene, die Perioden abschliessen. Dazwischen befinden sich die Uebergangselemente, deren Charakter und Eigenschaften im Weiteren beschrieben werden sollen. Zu bemerken ist, dass der Säurecharakter hauptsächlich den Elementen mit kleinen Atomgewichten in den unpaaren Reihen zukommt, der basische Charakter dagegen den schwersten Elementen der paaren Reihen. Daher herrschen unter den leichtesten (typischen) Elementen solche vor, die Säuren bilden, namentlich in den letzten Gruppen, während die schwersten Elemente selbst in den letzten Gruppen (z. B. Th, U) einen basischen Charakter besitzen. Der basische oder saure Charakter der höchsten Oxyde bestimmt sich also durch: a) die Form des Oxyds, b) die paare oder unpaare Reihe, in der sich das Element befindet und c) die Grösse des Atomgewichts.

2) Wasserstoffverbindungen, die flüchtige und gasförmige Körper geben und analogen Reaktionen wie HCl, H^2O, H^3N und H^4C unterliegen, werden nur von Elementen der unpaaren Reihen und der höheren Gruppen gebildet, deren Oxyde die Zusammensetzung R^2O^7, RO^3, R^2O^5 und RO^2 besitzen.

3) Wenn ein Element eine Wasserstoffverbindung, RX^m, gibt, so bildet es auch metallorganische Verbindungen von derselben Zu-

---

an zahlreichen organischen Verbindungen entwickelt, hält er sich namentlich bei den Radikalen auf, die dem Ammonium entsprechen. In die I-te Gruppe bringt er z. B. das Methylammonium $N(CH^3)H^3$ oder NCH^6, das die Eigenschaften der Alkalimetalle besitzt und die Base $NH^3CH^3(OH)$ gibt, welche dem NaHO analog ist. In der II-ten und den folgenden Gruppen erhält er durch Abziehen von Wasserstoff Reste von immer höherer Werthigkeit und weniger basischem Charakter. Zuletzt erweist sich in der VII-ten Gruppe das Cyan CN, dessen Aehnlichkeit mit den Halogenen allgemein bekannt ist.

In Bezug auf diesen merkwürdigen Parallelismus muss vor Allem bemerkt werden, dass bei Uebergängen zu benachbarten Gliedern von höherer Werthigkeit das Atomgewicht der Elemente zunimmt, während das Gewicht der Kohlenwasserstoffradikale abnimmt. Daher liegt aber auch kein Grund vor, in dieser Wechselbeziehung einen Hinweis darauf zu sehen, dass die elementaren Körper zusammengesetzt seien; es ist vielmehr anzunehmen, dass die periodische Aenderung der einfachen und zusammengesetzten Körper irgend einem höheren Gesetze unterliegt; bis jetzt fehlen uns aber noch die Mittel, um die Natur und desto mehr die Ursache dieses Gesetzes zu erfassen. Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt die Ursache in der inneren Mechanik der Atome und Molekeln. Da das periodische Gesetz erst seit einigen Jahren zu allgemeiner Annahme gelangt ist, so erscheint es als natürlich, dass weitere Fortschritte in der Aufklärung desselben nur von der Erweiterung unserer Kenntnisse, die sich auf dieses Gesetz beziehen, zu erwarten sind.

sammensetzung, in welcher $X=C^nH^{2n+1}$, d. h. der Rest eines Grenzkohlenwasserstoffes ist. Die Elemente der unpaaren Reihen, welchen keine Wasserstoffverbindungen entsprechen und welche Oxyde von der Form RX, RX^2, RX^3 geben, bilden metallorganische Verbindungen, deren Form dieselbe, wie die der höchsten Oxyde ist. Das Zink z. B. bildet das Oxyd ZnO, Salze ZnX^2 und Zinkäthyl $Zn(C^2H^5)^2$. Die Elemente der paaren Reihen geben, wie es scheint, überhaupt keine metallorganische Verbindungen, denn alle Versuche zur Darstellung derselben z. B. mit Titan, Zirkonium oder Eisen sind bis jetzt resultatlos geblieben.

4) Der Unterschied in der Grösse der Atomgewichte von Elementen, die zu benachbarten Perioden gehören, beträgt annähernd 45, z. B. zwischen K und Rb, Cr und Mo, Br und J. Die Elemente der typischen Reihe besitzen jedoch ein geringeres Atomgewicht. Der Unterschied in den Atomgewichten zwischen Li, Na und K, zwischen Ca, Mg und Be, zwischen Si und C, zwischen S und O und auch zwischen Cl und F beträgt 16. In dem Maasse wie das Atomgewicht zunimmt, weisen die Elemente einer Gruppe zweier benachbarten Reihen meistens einen grösseren Unterschied auf (20=Ti—Si,=V—P,=Cr—S,=Mn—Cl,=Nb—As u. s. w.), bis derselbe bei den schwersten Metallen sein Maximum erreicht, z. B. bei Th—Pb=26, bei Bi—Ta=26, bei Ba—Cd=25 u. s. w. Dafür nimmt aber auch der Unterschied in den Elementen der paaren und unpaaren Reihen zu. Die Unterschiede zwischen Na und K, Mg und Ca, Si und Ti sind in der That geringer, als die zwischen Pb und Th, Ta und Bi, Cd und Ba u. s. w. Auf diese Weise lässt sich sogar, wenn auch nicht ganz deutlich, ein Zusammenhang zwischen der Grösse des Unterschiedes in den Atomgewichten analoger Elemente und der Aenderung in ihren Eigenschaften bemerken [12]).

---

12) Die Beziehungen gewichen der Grösse der Atomgewichte, insbesondere die sich wiederholende Differenz von 16, sind in den 50-er und 60-er Jahren von Dumas, Pettenkofer, L. Meyer und anderen bemerkt worden. Nach Dumas und anderen brachte z. B. Lothar Meyer im Jahre 1864 eine Zusammenstellung der 4-werthigen Metalloide—C, Si, der 3-werthigen—N, P, As, Sb, Bi, der 2-werthigen—O, S, Se, Te und der einwerthigen—F, Cl, Br, J, sodann der einwerthigen Metalle—Li, Na, K, Rb, Cs, Tl und der zweiwerthigen—Be, Mg, Ca, Sr, Ba, wobei er bemerkte, dass der Unterschied im Allgemeinen zuerst 16, dann ungefähr 46 und zuletzt 87 bis 90 beträgt. In solchen Bemerkungen sind die Anfänge des periodischen Gesetzes zu suchen. Nachdem dasselbe aufgestellt worden war, beschäftigte sich mit dem eben Erwähnten am ausführlichsten Ridberg (Anm. 10), welcher die Periodizität in der Aenderung der Unterschiede zwischen den Atomgewichten zweier benachbarter Elemente und in dem Verhältniss desselben zur Werthigkeit bemerkte. A. Bazarow stellte (1887) dieselbe Untersuchung an, indem er jedoch nicht die arithmetischen Unterschiede benachbarter und analoger Elemente, sondern das Verhältniss ihrer Atomgewichte in Betracht zog, wobei er gleichfalls bemerkte, dass



5) Jedem Elemente kommt nach dem periodischen Systeme eine Stelle zu, welche durch die (mit einer römischen Ziffer bezeichnete) Gruppe und die (mit arabischer Ziffer angegebene) Reihe bestimmt wird. Auf diese Weise wird auf die Grösse des Atomgewichts, die Analogie, die Eigenschaften und die Form des höchsten Oxydes, der Wasserstoff- und anderer Verbindungen—überhaupt auf die quantitativen und qualitativen Eigenschaften eines Elementes hingewiesen, obgleich ausserdem noch eine ganze Reihe von Einzelheiten oder individuellen Eigenschaften vorhanden bleiben, deren Grund, nach dem Sinne der dem Systeme zu Grunde liegenden Lehre, in den geringen Unterschieden der Atomgewichte zu suchen ist. Wenn in einer Gruppe, welche die Elemente R', R'', R''' enthält, in der Reihe eines dieser Elemente z. B. vor R'' das Element Q'' und nach R'' das Element T'' steht, so lassen sich die Eigenschaften von R'' durch R', R''', Q'' und T'' bestimmen. Es muss z. B. das Atomgewicht von $R'' = \frac{1}{4}(R' + R''' + Q'' + T'')$ sein. Das Selen z. B. befindet sich in einer Gruppe mit Schwefel S=32 und Tellur Te=125; in der 7-ten Reihe steht vor demselben As=75 und nach ihm Br=80. Hieraus berechnet sich das Atomgewicht des Selens zu $\frac{1}{4}$ (32+125+75+80)=78, was auch in Wirklichkeit der Fall ist. Auf dieselbe Weise könnten auch andere Eigenschaften des Selens bestimmt werden, wenn sie nicht bekannt wären. Arsen bildet z. B. H^3As, Brom HBr, folglich muss das zwischen diesen beiden Elementen befindliche Selen—H^2S bilden und zwar von solchen Eigenschaften, die als mittlere zwischen denen von H^3As und HBr erscheinen werden. Selbst die physikalischen Eigenschaften des Selens und seiner Verbindungen, deren Zusammensetzung sich schon aus der Zugehörigkeit des Selens zur Gruppe ergibt, lassen sich mit grosser Annäherung an die Wirklichkeit nach den Eigenschaften des S, Te, As und Br bestimmen. **Auf diese Weise ist es möglich die Eigenschaften noch nicht entdeckter Elemente voraus zu sagen.** So z. B. fehlte noch vor kurzem ein Element an der Stelle IV—5, d. h. in der IV-ten Gruppe, in der 5-ten Reihe. Dieses Element nannte ich Ekasilicium, indem ich davon ausging, dass ein unbekanntes Element vorläufig nach dem ihm in der Gruppe vorangehenden bekannten Elemente bezeichnet werden kann, unter Hinzufügung zu dem Namen dieses letzteren der Sylbe **Eka**, die im Sanskrit *ein* bedeutet. Da nun das an die Stelle IV—5 gehörende Element dem Silicium Si folgt, das sich an der Stelle IV—3 befindet, so nannte ich dieses unbekannte Element Ekasilicium Es. Die Eigenschaften, welche diesem Elemente nach den bekannten Eigenschaften des Si, Sn, Zn und As

---

mit der Zunahme der Atomgewichte dieses Verhältniss abwechselnd zu- und abnimmt.

Die VIII-te Gruppe des periodischen Systems wird beim Fe, Co, Ni, Cu und deren Analogen näher betrachtet werden.

zukommen müssen, sind die folgenden. Das Atomgewicht muss sich 72 nähern, das höchste Oxyd muss EsO^2 und das niedrigste EsO sein, die gewöhnlichen Verbindungen müssen der Form EsX^4 und die chemisch unbeständigen der Form EsX^2 entsprechen; sodann muss Es flüchtige metallorganische Verbindungen bilden, z. B. $Es(CH^3)^4$, $Es(CH^3)^3Cl$, $Es(C^2H^5)^4$ vom Siedepunkte 160° u. s. w., ferner eine flüchtige und flüssige Chlorverbindung $EsCl^4$ vom Siedepunkte 90° und dem spezifischen Gewichte 1,9. EsO^2 muss das Anhydrid einer schwachen kolloidalen Säure sein; das metallische Es muss sich ziemlich leicht aus dem Oxyde und aus K^2EsF^6 durch Reduktion darstellen lassen und das spezifische Gewicht 5,5 zeigen; die Dampfdichte des EsO^2 muss etwa 4,7 betragen; die Schwefelverbindung EsS^2 analog SnS^2 und SiS^2 sein und sich wahrscheinlich in Schwefelammon lösen u. s. w. Diese Charakteristik, die ich im Jahre 1871 gemacht hatte, als das Ekasilicium noch unbekannt war, hat sich vollkommen bestätigt, als Clemens Winkler in Freiberg das von ihm Germanium, Ge, genannte Element endeckte, welches alle vorausgesagten Eigenschaften des Ekasiliciums in Wirklichkeit besitzt [13]). Es ist dies die wichtigste Be-

---

13) Naturgesetze dulden keine Ausnahmen und unterscheiden sich dadurch von Regeln und Regelmässigkeiten, z. B. von grammatikalischen. Bestätigen kann man ein Gesetz nur dadurch, dass man auf Grund desselben Folgerungen zieht, welche sonst nicht möglich sind und auch nicht erwartet werden können und welche dann durch den Versuch gerechtfertigt werden. Daher habe ich, meinerseits, nachdem ich das periodische Gesetz erkannt hatte (1869—1871), aus demselben solche logische Folgerungen gezogen, die zeigen konnten, ob das Gesetz richtig sei oder nicht. Zu diesen Folgerungen gehören die Prognose von Eigenschaften noch nicht entdeckter Elemente und die Korrektur der Atomgewichte vieler damals noch wenig bekannter Elemente. Das Uran z. B. passte als dreiwerthiges Element, U=120, für welches es gehalten wurde, nicht in das periodische System; ich schlug daher vor, das Atomgewicht desselben zu verdoppeln, U = 240. was später durch die Untersuchungen von Roscoe, Zimmermann und and. gerechtfertigt wurde. Dasselbe war mit dem Cerium der Fall, dessen Atomgewicht nach dem periodischen Gesetze gleichfalls verändert werden musste; ich bestimmte daher die spezifische Wärme dieses Elementes und die hierbei erhaltene Zahl wurde durch neuere Bestimmungen von Hillebrand bestätigt; ebenso mussten auch die Aenderungen, die ich mit einigen Formeln der Ceriumverbindungen vorgenommen hatte, nach den Untersuchungen von Rammelsberg, Brauner, Cleve und anderen angenommen worden. Das periodische Gesetz muss entweder bis zu seinen letzten Konsequenzen anerkannt und als ein neues Mittel der chemischen Forschung betrachtet oder es muss verworfen werden. Da ich es für allein richtig hielt, empirisch vorzugehen, so habe ich selbst, so viel ich konnte, Kontrolversuche angestellt und Allen die Möglichkeit gewährt das periodische Gesetz zu widerlegen oder zu bestätigen, und war nicht der Ansicht L. Meyer's (Lieb. Ann. 1870 Erg. B. VII p. 364): „Es würde voreilig sein, auf so unsichere Anhaltspunkte hin eine Aenderung der bisher angenommenen Atomgewichte vorzunehmen“. Der neue *Stützpunkt*, den das periodische Gesetz gewährt und der, wie ich schon erwähnte, meiner Ansicht nach, entweder bestätigt oder verworfen werden musste, ist nun überall durch inzwischen angestellte Versuche bestätigt worden. Dadurch ist der *Stützpunkt* ein allgemeiner geworden. Ohne eine

stätigung der Richtigkeit des periodischen Gesetzes [14]). Ausser dem Germanium ist die Existenz auch noch anderer Elemente durch dieses Gesetz vorausgesehen worden. Bei der Beschreibung der Elemente der III-ten Gruppe werden wir sehen, dass die vorausgesagten Eigenschaften des Ekaaluminiums El=68 an der Stelle III—5 des Systems sich in dem später entdeckten Metalle Gallium bestätigten und dass das Scandium sich als das vorausgesagte Ekabor erwies [15]).

---

solche Prüfungs-Methode kann kein Naturgesetz festgestellt werden. Weder **de Chancourtois**, dem die Franzosen die Entdeckung des periodischen Gesetzes zuschreiben, noch **Newlands**, der von den Engländern als erster genannt wird, noch **L. Meyer**, den gegenwärtig Viele als den Begründer des periodischen Gesetzes zitiren — wagten es, die *Eigenschaften* nicht entdeckter Elemente vorauszusagen, „angenommene Atomgewichte" zu ändern und überhaupt das periodische Gesetz als ein neues, sicher festgestelltes Naturgesetz zu betrachten, wie ich dieses gleich Anfangs (1869) gethan hatte; es können daher die von diesen Forschern entdeckten *Regelmässigkeiten*, die mir zudem unbekannt waren, nur als eine Vorbereitung zur Entdeckung des Gesetzes betrachtet werden. Auf dieselbe Weise sind vor Kirchhoff die Gesetze der Spektroskopie, vor R. Mayer. Joule und Clausius die der mechanischen Wärmetheorie, ja selbst vor Lavoisier und Newton die ihnen unstreitig zugehörenden Entdeckungen vorbereitet worden. Indem ich meine anspruchslosen Arbeiten durch so grosse Namen und Beispiele decke, möchte ich mich nur vor den Vorwürfen schützen, welche ich mir zuziehen müsste, wenn ich nicht die Frage der Geschichte der Entdeckung des periodischen Gesetzes in Betracht ziehen würde, da über diese Frage sehr viel geschrieben worden ist, seit die Entdeckung des Galliums, Scandiums und Germaniums das periodische Gesetz als eine neue Wahrheit hinstellten, die es ermöglicht, Ungesehenes zu sehen und noch nicht Erkanntes zu erkennen.

14) Als ich im Jahre 1871 über die Anwendung des periodischen Gesetzes zur Bestimmung der Eigenschaften noch nicht entdeckter Elemente schrieb, glaubte ich die Bestätigung meiner Folgerung nicht zu erleben. In Wirklichkeit geschah es aber anders. Damals hatte ich drei Elemente: Ekabor, Ekaaluminium und Ekasilicium beschrieben und erlebe jetzt, nachdem seit der Zeit noch keine 20 Jahre verflossen sind, die hohe Freude der Entdeckung dieser drei Elemente, die Gallium, Scandium und Germanium nach den Ländern benannt sind, in welchen die dieselben enthaltenden seltenen Mineralien aufgefunden wurden.

15) An dem Beispiel des Indiums lässt sich das Wesen der Methode folgendermaassen erklären. Das dem Wasserstoff entsprechende Aequivalent des Indiums in seinem Oxyde wurde zu 37,7 angenommen, d. h. die Zusammensetzung des Indiumoxyds wurde, wie die des Wassers, durch In^2O ausgedrückt ($In = 37,7$). Für das Atomgewicht des mit dem Zink zusammen vorkommenden Indiums galt das doppelte Aequivalent, d. h. man hielt das Indium für ein zweiwertiges Element: $In = 2 \times 37,7 = 75,4$. Würde Indium nur das eine Oxyd RO bilden, so müsste es in die II-te Gruppe gehören. Aber bei dieser Annahme erwies sich für das Indium keine freie Stelle im System der Elemente, da die Stellen: II — 5 = Zn = 65 und II — 6 = Sr = 87 von schon bekannten Elementen eingenommen waren und ein Element vom Atomgewichte 75 nach dem periodischsn System nicht zweiwerthig sein konnte. Da nun weder die Dampfdichte, noch die spezifische Wärme des Metalles, noch auch isomorphe Indiumverbindungen bekannt waren (die Indiumsalze krystallisiren nur schwierig), so lag kein Grund vor das Indium für ein zweiwerthiges Metall anzusehen. Man musste dasselbe vielmehr für 3-werthig, 4-werthig u. s. w. halten. Wurde aber das Indium für ein dreiwerthiges Element angesehen, so

6) Da ein wahres Naturgesetz keine Ausnahmen zulässt, so bietet die periodische Abhängigkeit der Eigenschaften von den Atomgewichten der Elemente ein **neues Mittel** dar, um nach dem Aequivalente **das Atomgewicht** oder die Werthigkeit wenig untersuchter, aber schon bekannter Elemente **zu bestimmen**, d. h. solcher Elemente, denen willkürliche, auf keiner sicheren Basis beruhende Atomgewichte beigelegt werden, da andere Mittel zur Bestimmung derselben noch nicht angewandt werden konnten. Als das periodische Gesetz aufgestellt wurde (1869), liess sich auf diese Weise für mehrere Elemente das richtige Atomgewicht erkennen, welches dann durch spätere Untersuchungen auch wirklich bestätigt wurde. Zu diesen Elementen gehören: Indium, Uran, Cerium, Yttrium und andere.

7) Die periodische Aenderung der Eigenschaften der Elemente in Abhängigkeit von ihrer Masse unterscheidet sich von der periodischen Abhängigkeit anderer Art (z. B. der periodischen Aenderung der Sinuse bei Vergrösserung der Winkel, oder der Aenderung der Lufttemperatur im Laufe der Zeit nach den Jahres- und Tages-Perioden) dadurch, dass die Masse der Atome nicht ununterbrochen zunimmt, sondern sprungweise, d. h. dass zwischen zwei Elementen (z. B. K=39 und Ca=40 oder Al=27 und Si=28 oder C=12 und N=14 u. s. w.) nicht nur keine Uebergangs-Elemente existiren, sondern nach dem Gesetze der multiplen Pro-

---

musste sein Atomgewicht In $= 3 \times 37{,}7 = 113$ betragen und die Zusammensetzung seines Oxydes In^2O^3 und die seiner Salze InX^3 sein. Bei dieser Annahme erwies sich aber auch die ihm zukommende Stelle im Systeme als unbesetzt: nämlich in der III-ten Gruppe und der 7-ten Reihe, zwischen Cd $= 112$ und Sn $= 118$, und es erschien als Analogon des Al oder als Dvialuminium (Dvi $= 2$ im Sanskrit). Dieser Stelle entsprechen alle beobachteten Eigenschaften des Indiums, z. B. die Dampfdichte: Cd $= 8{,}6$, In $= 7{,}4$, Sn $= 7{,}2$ und der basische Charakter der Oxyde: CdO, In^2O^3, SnO^2, der sich der Reihe gemäss in der Weise ändert, dass die Eigenschaften des In^2O^3 in der Mitte zwischen denen von CdO und SnO^2 oder Cd^2O^2 und Sn^2O^4 stehen. Dass das Indium wirklich in die III-te Gruppe gehört, ist durch die unabhängig von einander von Bunsen und mir ausgeführten Bestimmungen der spezifischen Wärme desselben und auch dadurch bestätigt worden, dass das Indium, ebenso wie das derselben Gruppe angehörige Aluminium, Alaune bildet.

Infolge ähnlicher Schlüsse musste das Atomgewicht des Ti nahe zu 48 und nicht zu 52 angenommen werden, wie aus vielen Analysen hervorging, und das des Te zu 125 und nicht zu 128. Auch diese beiden Korrekturen, die auf Grund des Gesetzes an empirischen Daten angebracht wurden, sind gegenwärtig schon bestätigt worden, denn Thorpe fand für das Titan und Brauner für das Tellur durch sorgfältige Versuche eben das Atomgewicht, welches vom periodischen Gesetze vorausgesehen war. Dasselbe wiederholte sich bei den Platinmetallen. Denn obgleich frühere Analysen die Atomgewichte: Os $= 199{,}7$ Ir $= 198$ und Pt $= 197$ ergeben hatten, musste nach dem periodischen Gesetze angenommen werden, wie ich es auch schon 1871 gethan hatte, dass das Atomgewicht vom Os zum Pt und Au nicht kleiner, sondern grösser wird. Zahlreiche, namentlich von Seubert ausgeführte Untersuchungen haben diese auf dem Gesetze beruhende Prognose vollkommen bestätigt. Ein wahres Naturgesetz geht den Thatsachen voraus, erräth Zahlen, führt zur Verbesserung der Beobachtungs-Methoden u. s. w.

portionen (von Dalton) auch nicht existiren dürfen. Die *Molekel* einer Wasserstoffverbindung z. B. kann ein Wasserstoffatom, wie HF oder 2, wie H^2O oder 3, wie NH^3 u, s. w. enthalten, aber in keiner *Molekel* dürfen 2½ Wasserstoffatome auf das Atom eines Elementes kommen, ebenso wenig, wie es zwischen N und O ein Element geben kann, dessen Atomgewicht grösser als 14 und kleiner als 16 wäre. Die Natur der periodischen Funktion der Elemente wird eben dadurch bestimmt, dass kein Atom mehr als 4 Wasserstoffatome binden kann und dass auf 2 Atome eines Elementes nicht mehr als 8 Atome Sauerstoff kommen können. Hierdurch werden auch die 8 Gruppen der Elemente bestimmt.

8) Das Wesen der Begriffe, die das periodische Gesetz hervorgerufen haben, beruht auf allgemeinen physikalisch-mechanischen Grundlagen, durch welche die Wechselbeziehung, Unwandelbarkeit und Aequivalenz der Naturkräfte anerkannt wird. In direkter Abhängigkeit von der Masse des Stoffes stehen die Schwere, die Anziehung in geringen Entfernungen und viele andere Erscheinungen. Es ist daher nicht anzunehmen, dass die chemischen Kräfte von der Masse unabhängig seien. Die Abhängigkeit ist in der That vorhanden, denn die Eigenschaften der einfachen und zusammengesetzten Körper werden durch die Masse der dieselben bildenden Atome bestimmt. Das Molekulargewicht oder die Masse der Molekeln bestimmt, wie wir gesehen, viele Eigenschaften und zwar unabhängig von der Zusammensetzung der Molekeln. Es weisen z. B. die beiden Gase CO und N^2, die dasselbe Molekulargewicht besitzen, viele gleiche oder nahezu gleiche Eigenschaften auf (Dichte, Verflüssigungstemperatur, spezifische Wärme u s. w.). Die von der Natur der Substanz bedingten Unterschiede spielen eine nebensächliche Rolle, bilden eine Grösse anderer Ordnung. Auch die Eigenschaften der Atome werden hauptsächlich durch ihre Masse, ihr Gewicht bestimmt. **Diese Abhängigkeit** der Eigenschaften von der Masse ist eine eigenthümliche, sie **wird durch das periodische Gesetz zum Ausdruck gebracht.** Mit der Zunahme der Masse ändern sich die Eigenschaften anfangs stetig und regelmässig, dann aber findet eine Umkehr statt, die zu den ursprünglichen Eigenschaften zurückführt, und es beginnt wieder eine neue, ähnliche Periode in der Aenderung. Trotzdem bedingt aber auch hier, wie in anderen Fällen, eine geringe Aenderung in der Masse des Atoms gewöhnlich auch eine geringe Aenderung in den Eigenschaften; diese Aenderung bestimmt einen Unterschied zweiter Ordnung. Die Atomgewichte des Kobalts und Nickels, sodann die des Rh, Ru und Pd und wieder die des Os, Ir und Pt kommen einander sehr nahe, aber auch die Eigenschaften sind nahezu gleiche, so dass die Unterschiede kaum zu bemerken sind. Wenn nun die Eigenschaften der Atome eine Funktion ihres Gewichtes

sind, so müssen viele Begriffe, die in der Chemie mehr oder weniger festen Fuss gefasst haben, geändert, entwickelt und im Sinne dieser Folgerung ausgearbeitet werden, da man sich die chemischen Elemente gewöhnlich aus so selbstständigen Atomen bestehend vorstellt, als ob sie einen selbständigen durch die *Natur* dieser Atome bedingten Einfluss ausübten. An Stelle dieses Begriffes von der Natur der Elemente muss jetzt der Begriff *ihrer Masse* treten und es muss folglich nicht der Einfluss eines Elementes an und für sich betrachtet werden, sondern es muss dieser Einfluss einerseits mit dem Einflusse anderer Elemente, die eine nahezu gleiche Masse besitzen, und andererseits mit dem von Elementen, die zu derselben Gruppe, aber zu anderen Perioden gehören, verglichen werden. Es erhalten dann viele chemische Folgerungen einen neuen Sinn und andere Bedeutung und man bemerkt Regelmässsgkeit dort, wo dieselben sonst der Aufmerksamkeit entgangen wären. Es offenbart sich dies besonders deutlich an den physikalischen Eigenschaften, zu deren Betrachtung wir später übergehen wollen; an dieser Stelle wollen wir noch bemerken, dass zuerst Gustavson (Kap. 10 Anm. 28 bis) und dann Potilitzin (Kap. 11 Anm. 66) auf die directe Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit von der Grösse des Atomgewichts und von derjenigen Grundeigenschaft der Elemente, welche in ihren Verbindungsformen zum Ausdruck kommt, hingewiesen haben und dass es sich später in zahlreichen Fällen herausstellte, dass auch das rein chemische Verhalten der Elemente mit den periodischen Eigenschaften derselben im Zusammenhange steht. Als Beispiel führe ich an, dass Carnelley die Abhängigkeit der Zersetzbarkeit der Hydrate von der Stellung der Elemente im periodischen System bemerkte und das L. Meyer, Willgerodt und andere auf den Zusammenhang zwischen dem Atomgewichte oder der Stellung der Metalle im periodischen System und der Fähigkeit derselben als Halogen-Ueberträger bei Kohlenwasserstoffen zu dienen, hingewiesen haben [16]). Sodann wird es nach

16) In Anbetracht des von Gustavson und Friedel beobachteten raschen Eintretens der Metalepsie in Gegenwart von Aluminium haben Meyer, Willgerodt und and. fast alle gewöhnlichen einfachen Körper in Bezug auf dieses Verhalten der Untersuchung unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde das zu untersuchende Metall z. B. in Benzol gebracht, in welches dann im zerstreuten Tageslichte Chlor eingeleitet wurde. Mit Na, K, Ba und ähnl. fand keine Einwirkung auf das Benzol statt, d. h. es schied sich kein HCl aus, wurde aber Al oder überhaupt ein Halogenüberträger angewandt, so konnte die stattfindende Wirkung nach der Masse des sich ausscheidenden Chlorwasserstoffs beobachtet werden (besonders wenn das entstehende Chlormetall sich im Benzol löste). In der I-ten Gruppe und überhaupt unter den leichten und den zu den paaren Reihen gehörenden Elementen finden sich keine einfachen Körper, die als Ueberträger bei der Metalepsie fungiren, während die im periodischen System einander nahe stehenden einfachen Körper: Al, Ga, In, Sb, Fe, J als ausgezeichnete Halogenüberträger benutzt werden können.

dem periodischen Gesetz auch einleuchtend, dass in der Natur nur Elemente von geringem Atomgewichte verbreitet sind und dass in den Organismen ausschliesslich die leichtesten Elemente (H, C, N, O) vorherrschen, deren geringe Masse sich den Umwandlungen, die den Organismen eigen sind, leicht unterwerfen kann. Poljuta (in Charkow), Botkin, Blake und andere haben sogar Wechselbeziehungen zwischen der physiologischen Wirkung von Salzen (und anderen Präparaten) auf den Organismus und der Stellung der in den Salzen enthaltenen Elemente im periodischen Systeme aufgefunden [17]).

Da dem Wesen der Sache nach von der Zusammensetzung der Körper und den Eigenschaften der dieselben bildenden Elemente auch die physikalischen Eigenschaften abhängig sein müssen, so ist a priori zu erwarten, dass auch letztere sich von dem Atomgewichte der Elemente und folglich auch von der Stellung derselben im periodischen Systeme in Abhängigkeit befinden werden. Auf Thatsachen, welche diese Abhängigkeit beweisen, werden wir noch öfters bei der weiteren Darlegung stossen; an dieser Stelle mache ich nur auf die von Carnelley (1879) entdeckte Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften der einfachen Körper von der Stellung, die sie im periodischen Systeme einnehmen, aufmerksam. Nach Carnelley gehören alle einfachen Körper der *paaren Reihen* (die mit Li, K, Rb, Cs beginnen) zu den *magnetischen* (paramagnetischen). Magnetisch sind z. B. nach den Bestimmungen von Faraday: C, N, O, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Ce, Os, Ir, Pt. Dagegen sind die einfachen Körper der *unpaaren Reihen diamagnetisch:* H, Na, Si, P, S, Cl, Cu, Zn, As, Se, Br, Ag, Cd, Sn, Sb, J, Au, Hg, Tl, Pb, Bi.

Carnelley zeigte ferner, dass auch die **Schmelztemperatur** der einfachen Körper sich periodisch ändert, wie aus der beiliegenden Tabelle (zu Seite 690) zu ersehen ist, in welcher die am sichersten bestimmten Daten zusammengestellt und diejenigen hervorgehoben sind, die den Maximal- und Minimalwerthen entsprechen [18]). Die-

17) Es muss durchaus beachtet werden, dass das oben angeführte periodische Verhalten *die Elemente* zeigen, nicht die einfachen Körper, denn das periodische Gesetz bezieht sich auf die Elemente, da diesen das Atomgewicht eigen ist, während die einfachen Körper ebenso wie die zusammengesetzten ein Molekulargewicht besitzen. Die physikalischen Eigenschaften werden hauptsächlich durch die Eigenschaften der Molekeln bestimmt und hängen nur mittelbar von den Eigenschaften der die Molekeln bildenden Atome ab. Darin liegt eben der Grund, dass die Perioden, die z. B. in den Verbindungsformen deutlich und vollkommen scharf zum Ausdruck kommen, in den physikalischen Eigenschaften sich schon gewissermaassen verwickeln. Es erscheinen z. B. neben den Maxima und Minima, die den Perioden und Gruppen entsprechen, neue Molekeln; in der Schmelztemperatur des Germaniums z. B. tritt ein örtliches Maximum auf; letzteres war übrigens vom periodischen Gesetze bei der Bestimmung der Eigenschaften des Ekasiliciums vorausgesehen.

18) Offenbar sind viele der Schmelztemperaturen, namentlich die 1000° über-

selbe Abhängigkeit tritt bei der Vergleichung der Schmelztemperaturen der Chlormetalle hervor, von denen viele von Carnelley zu diesem Zweck von Neuem bestimmt worden sind [19]).

---

steigenden, nicht genau bestimmt; einige von mir gegebene (die eingeklammerten) beruhen nur auf annähernden vergleichenden Bestimmungen, zu deren Ausgangspunkten mir die Schmelztemperaturen des Ag und Pt dienten, welche gegenwärtig durch viele Beobachtungen festgestellt worden sind. Ausser den grossen Perioden, in welchen die Maxima der Schmelztemperaturen dem Si, Ti, Ru (?) und C, Os (?) entsprechen, sind noch kleine Perioden vorhanden, deren Maxima S, As, Sb entsprechen. Die Minima entsprechen den Halogenen und den Alkalimetallen. Die Kolumne neben den Schmelztemperaturen enthält die linearen Ausdehnungskoëffizienten (nach Fizeau), um die Aufmerksamkeit auf den Zusammenhang dieser Grössen mit den Schmelztemperaturen zu lenken. Diesen Zusammenhang bringt Raoul Pictet durch das Produkt $\alpha(t+273)\sqrt[3]{\frac{A}{s}}$ zum Ausdruck, welches er bei allen einfachen Körpern fast konstant und nahezu $=0{,}045$ fand. In diesem Produkte ist α der lineare Ausdehnungskoeffizient, $t+263$ die Schmelztemperatur von der absoluten Null ($-273°$) gerechnet und $\sqrt[3]{\frac{A}{s}}$ die mittlere Entfernung der Centren der Atome, wenn A das Atomgewicht und s das spezifische Gewicht des einfachen Körpers bedeutet. Obgleich dieses Produkt in Wirklichkeit Schwankungen unterworfen ist (bei Sn z. B. ist es kleiner als 0,03), so gibt die von Pictet aufgestellte Regel dennoch einen Begriff über den Zusammenhang von Grössen, die unter einander in einer gewissen Abhängigkeit stehen müssen.



Fig. 124. Diagramm von Laurie, das die periodische Aenderung der Bildungswärme der Chloride der einfachen Körper zum Ausdruck bringt. Auf der Abszissenaxe sind die Atomgewichte von 0 bis 210 aufgetragen und auf der Ordinate die Wärmemengen von 0 bis 220 Tausend Calorien, welche sich bei der Vereinigung mit Cl^2 (d. h. mit 71 Th. Chlor) entwickeln. Auf den höchsten Punkten der Kurve befinden sich die Alkalimetalle Li, Na, K, Rb, Cs und auf den untersten die Halogene F, Cl, Br, J.

19) Aus den Schmelztemperaturen der folgenden Metallchloride (deren Siedetemperaturen in Klammern beigefügt sind) lässt sich eine gewisse Regelmässigkeit ersehen, obgleich die Anzahl der Daten zu einer Verallgemeinerung noch ungenügend ist:

LiCl 598°,	$BeCl^2$ 600°,	BCl^3 −20°,
NaCl 772°,	$MgCl^2$ 708°,	$AlCl^3$ 187°,
KCl 734°,	$CaCl^2$ 719°,	$ScCl^3$?
CuCl 434°, (993°)	$ZnCl^2$ 262°, (680°)	$GaCl^3$ 76°, (217°)
AgCl 451°	$CdCl^2$ 541°.	$InCl^3$?
TlCl 427° (713°)	$PbCl^2$ 498°, (908°)	$BiCl^3$ 227°.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass auch viele andere physikalische Eigenschaften bei genauerer Erforschung sich gleichfalls in periodischer Abhängigkeit von den Atomgewichten erweisen werden, gegenwärtig sind aber mit einiger Vollständigkeit nur wenige dieser Eigenschaften bekannt. Zunächst soll nur eine derselben, die am leichtesten und häufigsten bestimmt wird, nämlich **das spezifische Gewicht** im festen (und flüssigen) Zustande, näher betrachtet werden, um so mehr, als der Zusammenhang dieser physikalischen Eigenschaften mit den chemischen Eigenschaften und dem chemischen Verhalten fortwährend zum Vorschein kommt. Es sind z. B. unter allen Metallen die Alkalimetalle (Na, K, Rb, Cs) und unter den Metalloiden die Halogene (Cl, Br, J), welche am energischsten in Reaktionen eingehen; gleichzeitig erweist es sich aber auch, dass unter den benachbarten einfachen Körpern—die Alkalimetalle und die Halogene das kleinste spezifische Gewicht besitzen. Da

---

Zur Vergleichung, die nicht ohne Interesse ist, bringen wir noch die folgenden Schmelztemperaturen: HCl—112° (—102°); RbCl 710°, $SrCl^2$ 825°, CsCl 631°, $BaCl^2$ 860°, $SbCl^3$ 73° (223°), $TeCl^2$ 209° (327°), JCl 27°, $HgCl^2$ 276° (303°), $FeCl^3$ 306°, $NbCl^5$ 194° (240°), $TaCl^5$ 211° (242°), WCl^6 190°. Die Schmelztemperaturen der Metallbromide und Jodide liegen bald niedriger, bald höher als die der entsprechenden Chloride, je nach dem Atomgewichte des Elementes und der Anzahl der Halogenatome, wie aus folgenden Beispielen zu ersehen ist. 1) KCl 734°, KBr, 699° KJ 634°; 2) AgCl 454°, AgBr 427°, AgJ 527°; $PbCl^2$ 498° (900°), PbBr 499° (861), PbJ^2 383° (906°); 4) $SnCl^4$ unter — 20° (114°), $SnBr^2$ 30° (201°), SnJ^4 146° (295°). Laurie bemerkte (1882) eine Periodizität auch in der Wärmemenge, die sich bei der Bildung der Chloride, Bromide und Jodide entwickelt, wie aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen ist, in der die sich entwickelnden Wärmemengen in Tausenden von Calorien ausgedrückt und auf eine Chlormolekel Cl^2 bezogen sind, infolge dessen die Bildungswärme von KCl verdoppelt und die von $SnCl^4$ halbirt ist u. s. w.: Na 195 (Ag 59, Au 12), Mg 151 (Zn 97, Cd 93, Hg 63), Al 117, Si 79 (Sn 64); K 211 (Li 187), Ca 170 (Sr 185, Ba 194). Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dass die grösste Wärmemenge die Alkalimetalle entwickeln und dass von denselben angefangen in jeder Periode eine Abnahme eintritt bis zu den Halogenen, bei deren gegenseitiger Verbindung nur sehr wenig Wärme entwickelt wird.

In Anbetracht dessen halte ich es nicht für überflüssig zu bemerken: 1) dass Thomsen, dessen Angaben ich oben benutzt habe, obgleich er die periodische Aenderung der kalorischen Aequivalente ausser Acht gelassen hatte, dennoch die Korrelation der Werthe, die ähnlichen Elementen entsprechen, bemerkt hat; 2) dass die Allgemeinheit vieler Folgerungen der Thermochemie bedeutend gewinnen muss, wenn auf dieselbe das periodische Gesetz angewandt werden wird, welches sich offenbar auch bei den kalorimetrischen Daten wiederholt: wenn auf Grund dieser letzteren öfters richtige Prognosen gestellt wurden, so hängt dies nach Laurie's Beobachtungen von der Periodizität der thermischen, wie auch der vieler anderen Eigenschaften ab; und 3) dass die Bildungswärme der Oxyde, welche gleichfalls in periodischer Abhängigkeit von den Atomgewichten steht, sich von der Bildungswärme der Metallchloride dadurch unterscheidet, dass die grössten Werthe für dieselbe auf die zweiwerthigen Metalle der alkalischen Erden (Mg, Ca, Sr, Ba) fallen und nicht auf die einwerthigen Alkalimetalle, wie bei der Bildung der Chloride, Bromide und Jodide. Wahrscheinlich hängt dies damit zusammen, dass Cl, Br, J einwerthige Elemente sind, während der Sauerstoff zweiwerthig ist.

nun so wenig energische Metalle wie Ir, Pt und Au, ja sogar Kohle oder Diamant unter den einfachen Körpern, die ihnen dem Atomgewichte nach nahe stehen, die grösste Dichte besitzen, so übt der Verdichtungs-Grad der Materie auf den Verlauf der Umwandlungen, die dem Stoffe eigen sind, offenbar einen Einfluss aus; sodann ist diese Abhängigkeit von dem Atomgewicht augenscheinlich eine periodische. Um sich hierüber Rechenschaft zu geben, kann man sich die leichtesten einfachen Körper als locker und etwa einem Schwamme ähnlich, für andere leicht durchdringbar vorstellen, die schwersten dagegen als zusammengepresste und zum Aufnehmen anderer Elemente nur schwer auseinander tretende Massen. Am deutlichsten erscheinen diese Verhältnisse, wenn man an Stelle der spezifischen Gewichte [20], die sich auf die Einheit des Volums beziehen, zur Vergleichung die **Atomvolume** setzt d. h. die Quotienten $\frac{A}{s}$ aus dem Atomgewichte A durch das spezifische Gewicht s. Da dem Sinne der Atomlehre nach der wägbare Theil des Stoffes den Raum nicht vollständig ausfüllt, sondern—analog den Sternen und Planeten, die sich im Weltraum bewegen und denselben in grösseren oder geringeren Zwischenräumen erfüllen—von einem Mittel (der Aetherhülle, wie man sich vorstellt) umgeben ist, so drückt der Quotient $\frac{A}{s}$ nur das mittlere Volum aus, das der Atomensphäre entspricht; es ist daher $\sqrt[3]{\frac{A}{s}}$ die **mittlere Entfernung der Centren der Atome.** Bei zusammengesetzten Körpern, deren Molekel M wiegt, ergibt sich der Mittelwerth für das Atomvolum durch Division des mittleren Molekularvolums $\frac{M}{s}$ durch die Anzahl *n* der in der Molekel enthaltenen Atome [21]). Die

20) Nachdem ich mich von den 50-er Jahren an mit den Fragen über die Verhältnisse der spezifischen Gewichte und Volume zu der chemischen Zusammensetzung beschäftigt habe, neige ich jetzt der Ansicht zu, dass die direkte Betrachtung der spezifischen Gewichte im Wesentlichen dieselben Resultate ergibt, wie die Betrachtung der spezifischen Volume; letztere gewährt nur eine grössere Anschaulichkeit. Aus der beigegebenen Tabelle der periodischen Eigenschaften der einfachen Körper und der Oxyde ist dies deutlich zu ersehen. Die Elemente z. B., die unter den benachbarten das grösste Volum besitzen, zeigen auch das kleinste spezifische Gewicht, d. h. die periodische Aenderung beider Eigenschaften tritt mit gleicher Deutlichkeit zum Vorschein. Beim Uebergange vom Ag zum J z. B. findet eine stetige Abnahme des spezifischen Gewichtes und eine stetige Zunahme des spezifischen Volums statt. Ueber den periodischen Wechsel in der Zu- und Abnahme des spezifischen Gewichts und des spezifischen Volums der einfachen Körper in Abhängigkeit von ihrem Atomgewicht machte ich im August 1869 eine Mittheilung auf dem russischen Naturforscher-Kongresse in Moskau. Im folgenden Jahre 1870 erschien die Abhandlung L. Meyers, welche gleichfalls die spezifischen Volume der einfachen Körper betraf.

21) Das mittlere Atomvolum zusammengesetzter Körper verdient meiner Ansicht

relativ leichten einfachen Körper, welche sehr reaktionsfähig sind, besitzen das grösste Atomvolum: Na 23, K 45, Rb 57, Cs 71, bei den Halogenen beträgt es ungefähr 27. Ein geringes mittleres Atomvolum besitzen dagegen Körper, die nur schwer in Reaktionen eingehen: für C in Form von Diamant ist dasselbe kleiner als 4, in Form von Kohle annähernd 6, für Ni und Co kleiner als 7, für Ir und Pt etwa 9. Die übrigen einfachen Körper, die im Vergleich mit den eben genannten mittlere Atomgewichte und Eigenschaften besitzen, zeigen auch mittlere Atomvolume. Daher **befinden sich die spezifischen Gewichte und die spezifischen Volume fester (und flüssiger) Körper**, ebenso wie alle ihre anderen Eigenschaften, **in periodischer Abhängigkeit von den Atomgewichten**, wie dies aus der beiliegenden Tabelle (zu Seite 690) zu ersehen ist, in welcher die Atomgewichte A, die spezifischen Gewichte s und die Atomvolume $\frac{A}{s}$ zusammengestellt sind.

Die Gesammtheit der hierauf bezüglichen Daten lässt sich folgendermaassen zusammenfassen: in den Perioden, die mit Li, Na, K, Rb, Cs beginnen und mit F, Cl, Br, J enden, besitzen die äussersten Glieder (die energisch wirkenden einfachen Körper) eine geringe Dichte und ein grosses Volum und die zwischenliegenden eine sich stetig ändernde grössere Dichte und ein geringeres Volum, d. h. mit der Zunahme des Atomgewichts nimmt die Dichte abwechselnd zu und ab, u. s. w. Dabei wird mit der Zunahme der Dichte die Energie geringer; die grösste Dichte besitzen die einfachen Körper, welche ihren Atomgewichten nach die schwersten sind und die geringste Energie besitzen.

Zur Aufklärung des Verhältnisses zwischen den Volumen der einfachen Körper und ihren Verbindungen gibt dieselbe Tabelle die Dichten und Volume der höchsten salzbildenden Oxyde der meisten Elemente in derselben Reihenfolge (nach der Grösse der Atomgewichte) wie die einfachen Körper. Um die Vergleichung zu erleichtern, sind die Volume aller Oxyde auf je zwei Atome des Elementes, das mit dem Sauerstoff verbunden ist, berechnet. Z. B., die Dichte von $Al^2O^3=4,0$ das Gewicht von $Al^2O^3=102$ und das Volum von $Al^2O^3=25,5$. Wenn also das Volum von $Al=11$ ist, so folgt daraus, dass aus 22 Volumen desselben bei der Bildung des Aluminiumoxydes 25,5 Volume entstehen.

nach eine grössere Aufmerksamkeit, als die, welche bis jetzt darauf verwandt wurde. Als Beispiel führe ich an, dass das mittlere Atomvolum der wenig energischen Oxyde gewöhnlich nahezu 7 beträgt, z. B. bei: SiO^2, Sc^2O^3, TiO^2, V^2O^5, desgleichen bei ZnO, Ga^2O^3, GeO^2, ZrO^2, In^2O^3, SnO^2, Sb^2O^5 u. a. Bei basischen und sauren Oxyden ist das mittlere Atomvolum grösser als 7. In den Grössen der mittleren Atomvolume der Oxyde und Salze lässt sich sowol eine periodische Veränderlichkeit, als auch ein Zusammenhang mit der Energie, die im Wesentlichen dieselbe, wie bei den einfachen Körpern ist, beobachten.



Auch in Bezug auf die spezifischen Gewichte und Volume der höheren salzbildenden Oxyde lässt sich sogleich eine deutliche Periodizität wahrnehmen. In jeder Periode z. B., die mit einem basischen Oxyde beginnt, nimmt das spezifische Gewicht Anfangs zu, erreicht sein Maximum und fällt dann, indem es zu den sauren Oxyden übergeht, bis es in den Halogenen wieder sein Minimum erreicht. Ganz besonders muss aber beachtet werden, dass das Volum der alkalischen Oxyde geringer ist, als das Volum der in ihnen enthaltenen Metalle, wie aus der 10-ten Kolumne der Tabelle zu ersehen ist, welche diesen Unterschied auf je ein Sauerstoffatom angibt [22]). Es entstehen z. B. aus 2 Atomen Na oder 46 Volumen desselben 24 Volume Na^2O und gegen 37 Vol. 2NaHO, d. h. der Sauerstoff und Wasserstoff, die sich in dem Natrium vertheilen, bewirken nicht nur keine Vergrösserung in der Entfernung der Atome desselben, sondern im Gegentheil sie nähern diese Atome einander, ziehen sie durch die Kraft ihrer grösseren Affinität zusammen, wobei offenbar auch die relativ geringe gegenseitige Anziehung der Natriumatome in Betracht kommt. Solche Metalle wie Al und Zn, die sich mit Sauerstoff zu Oxyden von schwacher salzbildender Fähigkeit verbinden, ändern ihr Volum fast gar nicht, während die gewöhnlichen Metalle und Metalloide bei ihrer Oxydation, namentlich wenn saure Oxyde entstehen, immer eine Zunahme des Volums aufweisen, d. h. ihre Atome treten auseinander, um den Sauerstoff aufzunehmen. Der Sauerstoff ist in denselben nicht zusammengepresst, wie in den Alkalien, und kann daher relativ leicht ausgeschieden werden.

Da mit einer ähnlichen periodischen Stetigkeit in Abhängigkeit von der Aenderung der Elemente sich auch die Volume der Chloride, der metallorganischen und aller anderen entsprechenden Verbindungen ändern, so muss es offenbar möglich sein, die Eigenschaften empirisch noch nicht erforschter Körper und selbst noch unentdeckter Elemente angeben zu können. Auf diesem Wege konnten auf Grund des periodischen Gesetzes viele Eigenschaften des Sc, Ga und Ge vorausbestimmt werden, welche sich dann nach der Entdeckung dieser Elemente vollkommen bestätigten [23]). Das perio-

22) Das Volum des Sauerstoffs ist offenbar eine veränderliche Grösse, (vergl. die Tabelle in der 10. Kolumne), die eine periodische Funktion der Grösse des Atomgewichts und der Oxydform bildet, daher müssen die einstmals zahlreichen Versuche zur Bestimmung des Atomvolums des Sauerstoffs in seinen Verbindungen zum wenigsten als überflüssig angesehen werden. Da aber bei der Bildung der Oxyde augenscheinlich eine Kontraktion stattfindet, denn das Volum des Oxyds ist meist geringer, als das Volum des darin enthaltenen einfachen Körpers, so ist unter Zugrundelegung der Zahlen der 2-ten Kolumne anzunehmen, dass das Volum des Sauerstoffs im freien Zustande gegen 12—15 beträgt; das spezifische Gewicht des festen Sauerstoffs im freien Zustande wird daher etwa 0,9 sein.

23) Beim In^2O^3 z. B. muss das spez. Gewicht und das spez. Volum das mittlere

dische Gesetz umfasst daher nicht nur das gegenseitige Verhalten der Elemente zu einander, deren Aehnlichkeit es zum Ausdruck bringt, sondern es verleiht der Lehre von den Verbindungsformen, welche die Elemente bilden, eine gewisse Vollendung, offenbart die Regelmässigkeiten in den Aenderungen aller chemischen und physikalischen Eigenschaften der einfachen und zusammengesetzten Körper, ermöglicht das Voraussagen der Eigenschaften empirisch noch nicht erforschter einfacher und zusammengesetzter Körper und schafft auf diese Weise die Basis zum Aufbau der Mechanik der Atome und Molekeln [24]).

---

zwischen dem von Cd^2O^2 und Sn^2O^4 sein, da das In zwischen Cd und Sn steht. Daher war es schon in den 70-er Jahren zu ersehen, dass das Volum des In^2O^3 etwa 38 und das spez. Gewicht etwa 7,2 betragen müsse, was aber erst im Jahre 1880 durch die von Nilson und Pettersson ausgeführten Bestimmungen bestätigt wurde (letztere fanden das spez. Gewicht = 7,179).

24) Da Angaben über die gegenseitige Entfernung und die Volume der Molekeln und Atome fester und flüssiger Körper sicherlich zur Entscheidung der Fragen der molekularen Mechanik, welche gegenwärtig nur für den gasförmigen Zustand der Stoffe einigermaassen aufgeklärt ist, erforderlich sind, so hat sich über das spezifische Gewicht von festen Körpern und namentlich von Flüssigkeiten bereits eine ausführliche Literatur gebildet. Bei den festen Körpern stösst man aber auf die grosse Schwierigkeit, dass das spezifische Gewicht derselben nicht nur bei Aenderung des isomeren Zustandes (SiO^2 z. B. besitzt als Quarz das spez. Gew. 2,65 und als Tridymit 2,2), sondern auch direkt durch mechanisches Zusammendrücken (z. B. bei krystallinischen, gegossenen und geschmiedeten Metallen), ja selbst durch den Grad der Zerkleinerung und durch ähnliche Einflüsse sich ändert, welche beim spezifischen Gewicht von Flüssigkeiten nicht in Betracht kommen.

Ohne in weitere Einzelheiten, der Kürze des vorliegenden Werkes wegen, einzugehen, will ich ausser dem schon Mitgetheilten noch bemerken, dass die spezifischen Volume und die gegenseitige Entfernung der Atome in einer ziemlich grossen Anzahl von Untersuchungen behandelt worden sind, dass aber bis jetzt nur auf wenige Verallgemeinerungen hingewiesen werden kann, welche von Dumas, Kopp und and. gemacht und von mir zusammengestellt und vervollständigt worden sind, und zwar in meiner in der 20-sten Anmerkung zitirten Arbeit und in Abhandlungen, welche diesen Gegenstand betreffen. Diese Verallgemeinerungen sind die folgenden:

1) Unter einander ähnliche und namentlich isomorphe Verbindungen besitzen öfters nahezu gleiche Molekularvolume.

2) Andere in ihren Eigenschaften ähnliche Verbindungen zeigen Molekularvolume, die mit dem Molekulargewichte zunehmen.

3) Wenn bei einer Vereinigung im dampfförmigen Zustande Kontraktion stattfindet, so wird meistens auch im festen und flüssigen Zustande eine Kontraktion beobachtet, d. h. die Summe der Volume der reagirenden Körper ist grösser, als das Volum des entstehenden oder der entstehenden Körper.

4) Bei Zersetzungen findet das Umgekehrte von dem statt, was bei Vereinigungen vor sich geht.

5) Bei Ersetzungen (wenn die Volume im dampfförmigen Zustande sich nicht ändern) tritt gewöhnlich eine unbedeutende Volumänderung ein, d. h. die Summe der Volume der reagirenden Körper ist der Summe der Volume der entstehenden fast gleich.

6) Nach dem Volum einer Verbindung lässt sich daher über das Volum der Bestandtheile nicht urtheilen, wol aber nach dem Volum des Ersetzungsproduktes.



Sechszehntes Kapitel.

Zink, Kadmium und Quecksilber.

Wie das Magnesium bilden diese drei Metalle Oxyde von der Zusammensetzung RO, welche schwache Basen darstellen. Sie sind ebenso wie das Mg flüchtig und die Flüchtigkeit wird mit der Zunahme des Atomgewichtes grösser. Das Magnesium destillirt bei Weissgluth, das Zink bei ungefähr 930°, das Kadmium bei 770° und das Quecksilber bei 360°. Die Oxyde RO lassen sich leichter

---

7) Bei der Ersetzung von Wasserstoff H^2 durch Natrium Na^2 und Baryum Ba, wie auch bei der Ersetzung von SO^4 durch Cl^2 findet beinahe keine Volumänderung statt, während bei der Ersetzung von Na durch K das Volum zu- und bei der Ersetzung von H^2 durch Li^2, Cu, Mg abnimmt.

8) Es liegt kein Grund vor, die Volume im festen und flüssigen Zustande bei den sogenannten entsprechenden Temperaturen zu vergleichen, d. h. bei solchen, bei denen die Dampftension dieselbe ist. Zur Auffindung der Gesetzmässigkeit in den Volumverhältnissen genügt eine Vergleichung der Volume bei gewöhnlichen Temperaturen. (Diese Folgerung habe ich mit besonderer Ausführlichkeit im Jahre 1856 entwickelt).

9) Viele (Persoz, Schröder, Löwig, Pfeifer und Joule, Baudrimont, Eymbrodt) haben vergeblich nach einem multiplen Verhältniss bei den spezifischen Volumen fester und flüssiger Körper gesucht.

10) Die Richtigkeit des im Vorhergehenden Gesagten ergibt sich mit besonderer Deutlichkeit bei der Vergleichung der Volume polymerer Körper. Die Volume ihrer Molekeln sind im Dampfzustande gleich, im festen und flüssigen dagegen sehr verschieden, was man aus den einander nahezu gleichen spezifischen Gewichten polymerer Körper ersehen kann. Gewöhnlich ist aber das komplizirtere Polymere dichter, als das einfachere.

11) Die Oxyde der leichten Metalle nehmen bekanntlich ein geringeres Volum ein als die Metalle, das Magnesiumhydroxyd aber schon ein bedeutend grösseres; hierdurch erklärt sich die Beständigkeit der ersteren und die Unbeständigkeit des letzteren. Als Beweis kann man anführen, dass das Baryum ein grösseres Volum (36) einnimmt als das beständige Baryumhydroxyd (dessen spez. Gewicht 4,5 und dessen Volum 30 beträgt), wie dies auch bei den Alkalien der Fall ist. Die Volume der Magnesium- und Calciumsalze sind grösser als die Volume ihrer Metalle, mit alleiniger Ausnahme des Fluorcalciums. Bei den schweren Metallen ist das Volum der Verbindung immer grösser, als das Volum des Metalles; ausserdem sind bei solchen Verbindungen, wie AgJ ($d = 5{,}7$) und HgJ^2 ($d = 6{,}2$) die Volume (die 41 resp. 73 betragen) immer grösser, als die Summe der Volume der Bestandtheile. Die Summe der Volume von $Ag + J$ ist 36, das Volum von $AgJ = 41$. Besonders scharf tritt dieses bei der Vergleichung der Summe der Volume von $K + J = 71$ mit dem Volume von KJ hervor, das 54 beträgt, da die Dichte $= 3{,}06$ ist.

12) Bei solchen Verbindungen fester und flüssiger Körper unter einander, wie Lösungen, Legirungen, isomorphe Gemenge und ähnliche schwache chemische Verbindungen, ist die Summe der Volume der sich verbindenden Körper immer sehr nahe dem Volume der entstehenden Substanz; dieses Volum ist bald etwas grösser, bald etwas kleiner als das ursprüngliche. Der Grad der Kontraktion bei der Bildung einer Verbindung hängt im Allgemeinen von der Stärke der Affinität ab, die zwischen den sich verbindenden Substanzen in Wirkung tritt.



reduziren als die Magnesia, am leichtesten geht die Reduktion von HgO vor sich. Die Eigenschaften ihrer Salze RX^2 sind denen der Salze MgX^2 ganz analog, denn die Löslichkeit, die Fähigkeit zur Bildung von Doppelsalzen und von basischen Salzen und viele andere Eigenschaften sind dieselben wie bei MgX^2. Mit der Zunahme des Atomgewichts zeigen die Schwierigkeit der Oxydation, die Unbeständigkeit der Verbindungen, die Dichte der Metalle selbst und ihrer Verbindungen, die Seltenheit des Vorkommens in der Natur und viele andere Eigenschaften eine allmälige Aenderung, wie es nach dem periodischen Gesetze auch zu erwarten ist. Die wichtigste Eigenthümlichkeit im Vergleich mit dem Mg äussert sich schon darin, dass Zn, Cd und Hg schwere Metalle sind.

Dem Magnesium am nächsten kommt seinem Atomgewichte und seinen Eigenschaften nach das **Zink**. Das schwefelsaure Zink z. B. oder der weisse Vitriol ist mit dem Bittersalze vollkommen isomorph; es krystallisirt mit 7 Wassermolekeln $ZnSO^47H^2O$, verliert seine letzte Wassermolekel nur schwierig und bildet eben solche Doppelsalze wie das schwefelsaure Magnesium [1]), z. B. $ZnK^2(SO^4)^26H^2O$. Das **Zinkoxyd** ZnO bildet, wie die Magnesia, ein weisses in Wasser fast unlösliches Pulver [2]), das sich aber durch seine Löslichkeit in Natron- oder Kalilauge von der Magnesia unterscheidet [3]). Das Chlorzink (Zinkchlorid) wird gleichfalls durch Was-

1) Als Nebenprodukt erhält man $ZnSO^4$ z. B. in den galvanischen Batterien, die Zn und H^2SO^4 enthalten. Beim Glühen zerfällt das wasserfreie Zinksulfat in ZnO, SO^2 und O. In 100 Th. Wasser lösen sich: bei 0°—43, bei 20°—53, bei 40°—63½, bei 60°—74, bei 80°—84½ und bei 100°—95 Theile $ZnSO^4$, was ziemlich genau durch die Gerade $43 + 0{,}52t$ ausgedrückt werden kann.

Dem gewöhnlichen schwefelsauren Zinke ist öfters Eisen beigemengt und zwar in Form von schwefelsaurem Eisenoxydul $FeSO^4$, das mit dem Zinksalze isomorph ist. Zur Entfernung des Eisens leitet man in die Lösung des Zinksulfats Chlor ein (um das Eisenoxydul in Oxyd überzuführen), bringt sie dann zum Sieden und setzt Zinkoxyd zu, welches nach einiger Zeit alles Eisenoxyd niederschlägt. Das Eisenoxyd Fe^2O^3 wird von dem Zinkoxyd ZnO verdrängt.

2) Zinkoxyd erhält man sowol bei der Verbrennung und Oxydation von Zink, als auch beim Erhitzen verschiedener Salze desselben, z. B. des kohlensauren und salpetersauren Salzes; beim Fällen der Lösung eines Zinksalzes ZnX^2 durch Aetzalkalilauge fällt das gallertartige Hydrat des Zinkoxyds aus. Das Oxyd, das man durch Rösten von Zinkblende (d. h. durch Glühen derselben an der Luft, wobei der Schwefel zu SO^2 verbrennt) darstellt, enthält gewöhnlich verschiedene Beimengungen. Zur Entfernung derselben vermischt man das Oxyd mit Wasser und leitet dann das beim Rösten der Blende entstehende Schwefligsäuregas ein. In die Lösung geht hierbei saures schwefligsaures Zink $ZnSO^3H^2SO^3$ über. Dampft man diese Lösung ein und glüht den erhaltenen Rückstand, so bleibt Zinkoxyd zurück, das schon von vielen seiner Beimengungen befreit ist. Das Zinkoxyd ist ein weisses, leichtes Pulver, das als Farbe an Stelle des **Bleiweisses** benutzt wird wozu auch das basische Salz dient, welches der Magnesia entspricht.

3) Zum Lösen eines Theiles Zinkoxyd sind 55400 Theile Wasser erforderlich, trotzdem wirkt diese schwache Lösung von Zinkoxyd (richtiger von Zinkhydroxyd ZnH^2O^2) auf rothes Lackmuspapier ein. Das Hydrat des Zinkoxydes (das Zinkhy-

ser zersetzt und verbindet sich, wie das Chlormagnesium, mit NH^4Cl, KCl u. s. w. zu Doppelsalzen [4]). Ueberhaupt ist die Aehnlichkeit des Zinks mit dem Magnesium so gross, dass sie sogar die

---

droxyd) erhält man beim Zusetzen eines ätzenden Alkalis zu der Lösung eines Zinksalzes, z. B.: $ZnSO^4 + 2KHO = K^2SO^4 + ZnH^2O^2$. Der gallertartige Niederschlag des Zinkhydroxyds löst sich in einem Ueberschuss des Alkalis, wodurch er sich deutlich von der Magnesia unterscheidet. Die Löslichkeit des Zinkoxyds in den ätzenden Alkalien wird natürlich durch die Fähigkeit des Zinkoxyds bedingt mit dem Alkali Verbindungen, wenn auch unbeständige, zu bilden, d. h. dieselbe weist darauf hin, dass das Zinkoxyd theilweise schon zu den intermediären Oxyden gehört. Den Oxyden der früher beschriebenen Metalle geht diese Fähigkeit ab. Die Bildung dieser Verbindungen des Zinkoxyds erklärt es auch, dass das metallische Zink selbst sich in den ätzenden Alkalien unter Wasserstoff-Entwickelung löst (die Lösung geht in Gegenwart von Platin oder Eisen schneller vor sich). Die Lösung des Zinkhydroxyds ZnH^2O^2 in KHO (konzentrirter Kalilauge) erfolgt, wenn man die beiden Hydrate im Verhältniss von $ZnH^2O^2 + KHO$ anwendet. Dampft man eine solche Lösung vollständig ein, so entzieht Wasser dem geschmolzenen Rückstande nur das Aetzkali. Die Lösung des Zinkhydroxyds in starker Kalilauge scheidet, beim Verdünnen mit viel Wasser, fast alles Zinkoxyd wieder aus. In schwachen Lösungen braucht man daher zum Lösen des Zinkoxyds eine grosse Menge des Alkalis, was bereits auf eine Zersetzung der Verbindung des Zinkoxyds mit dem Alkali durch Wasser hinweist. Starker Weingeist scheidet aus einer Lösung von Zinkhydroxyd in Natronlauge das Krystallhydrat $2Zn(OH)(ONa)7H^2O$ aus.

4) **Chlorzink** oder Zinkchlorid $ZnCl^2$ wird in der Praxis gewöhnlich in Lösung benutzt, die man direkt durch Auflösen von Zink in Salzsäure erhält. Eine solche Lösung dient in der Technik beim Zusammenlöthen von Metallen; die Wirkung des Chlorzinks erklärt sich dadurch, dass beim Verdampfen seiner Lösung zunächst eine Verbindung des Salzes mit Krystallisationswasser entsteht, welche jedoch bei weiterem Erwärmen alles Wasser verliert und eine ölige Masse von wasserfreiem Chlorzink bildet, die beim Abkühlen erstarrt. Die Masse schmilzt bei 250° und beginnt bei 400° in Dampf überzugehen. Das Zusammenlöthen von Metallen, d. h. das Einführen eines leichtflüssigen Metalls zwischen zwei zu löthende metallene Gegenstände wird gewöhnlich durch den entstehenden Oxydüberzug gestört, denn die Metalle oxydiren sich leicht beim Erhitzen und lassen sich dann schwer löthen. Diese Oxydation verhindert nun das Chlorzink, das beim Schmelzen die Metalle als dünne Oelschicht überzieht und den Luftzutritt abhält; ausserdem bildet sich beim Erhitzen aus dem Chlorzinke Salzsäure, welche das trotzdem entstehende Oxyd löst und auf diese Weise die metallene Oberfläche der zu löthenden Metalle für das flüssige Löthmetall, durch welches die Löthung ausgeführt wird, rein erhält. Sehr häufig wird das Chlorzink auch zum Imprägniren von Holz (Eisenbahnschwellen und Telegraphenstangen) benutzt, um dieses vor schneller Fäulniss zu schützen, welche Wirkung aller Wahrscheinlichkeit nach auf der Giftigkeit der Zinksalze beruht, da bei der Fäulniss niedere Organismen entstehen, (das Quecksilbersublimat schützt als stärkeres Gift noch besser vor Fäulniss).

Die spezifischen Gewichte der *p* Procente $ZnCl^2$ enthaltenden Lösungen sind folgende:

p =	10	20	30	40	50
15°/4° =	1,093	1,184	1,293	1,411	1,554
ds/dt =	— 3	— 5	— 7	— 8	— 9

Die letzte Zeile zeigt die Aenderung des spezifischen Gewichts um 1° in Zehntausendsteln bei Temperaturen, die sich 15° nähern. Aus genaueren Bestimmungen

zwischen dem Magnesium und Calcium bestehende Aehnlichkeit übertrifft.

Das Zink **findet sich**, wie viele schwere Metalle, **in der Natur** häufig **in Verbindung mit Schwefel** als **Zinkblende** ZnS. Diese [5]) kommt zuweilen in grosser Menge vor, öfters krystallisirt in Würfeln, gewöhnlich jedoch in fast undurchsichtigen Massen; sie besitzt einen Metallglanz, der aber nicht so deutlich zum Vorschein kommt, wie bei vielen anderen in der Natur verbreiteten Schwefelmetallen. Als Zinkerze müssen noch das kohlensaure und kieselsaure Zink genannt werden, die unter dem Namen **Galmei** bekannt sind.

Das metallische Zink (Spiauter) gewinnt man grösstentheils aus

---

von Tschelzow lässt sich der Schluss ziehen, dass die Lösungen von Zinkchlorid $ZnCl^2$ denselben allgemeinen Gesetzen folgen, wie auch die Lösungen von Schwefelsäure H^2SO^4, worüber weiter das 20-te Kapitel handelt. 1) Von H^2O bis zu $ZnCl^2 120H^2O$ ist $s=S_0+92,85p+0,1748p^2$, 2) von hier bis $ZnCl^2 40H^2O$: $s=S_0+93,96p-0,0126p^2$, 3) von hier bis $ZnCl^2 25H^2O$: $s = 11481,5 + 96,45(p - 15,89) + 0,4567(p-15,89)^2$, 4) von hier bis $ZnCl^2 10H^2O$ $s = 12212,1 + 104,82(p - 23,21) + 0,7992(p-23,21)^2$, 5) von hier bis $p=65\%$: $s=14606,3+140,96(p-43,05)+1,4905(p-43,05)^2$; s ist das spezifische Gewicht der p Gewichtsprocente $ZnCl^2$ enthaltenden Lösung bei 15°, wenn Wasser bei $4° = 10000$ und $s_0=9991,6$ (das spezifische Gewicht des Wassers bei 15°).

Ueber die Verbindung des $ZnCl^2$ mit HCl vergleiche Seite 494.

Das Chlorzink besitzt eine grosse Affinität zum Wasser, in welchem es sich unter bedeutender Wärmeentwickelung löst, analog dem Chlormagnesium und Chlorcalcium. Auch in Weingeist ist es löslich. Es besitzt die Fähigkeit nicht nur in freiem Zustande befindliches Wasser, sondern auch chemisch gebundenes anzuziehen. Daher wird das Chlorzink öfters bei der Untersuchung organischer Verbindungen benutzt, denen die Elemente des Wassers entzogen werden sollen.

Im Gemisch mit Zinkoxyd bildet das Zinkchlorid eine merkwürdig leicht sich erhärtende Masse von **Zinkoxychlorid**, welche in der Praxis Verwendung findet, z. B. als Kitt von Gegenständen, die mit Wasser in Berührung kommen, und auch in der Malerei. Die Zusammensetzung des entstehenden Zinkoxychlorids ist $ZnCl^2 3ZnO 2H^2O (= Zn^2OCl^2 2ZnH^2O^2)$; dasselbe bildet sich auch beim Einwirken einer kleinen Quantität Ammoniak auf eine $ZnCl^2$-Lösung, wenn der entstandene Niederschlag noch längere Zeit mit der Flüssigkeit gekocht wird. Wenn dem Gemisch einer konzentrirten Chlorzinklösung mit Zinkoxyd Ammoniaksalze zugesetzt werden, so erhärtet es sich nicht so schnell und kann bequemer gehandhabt werden. Feuchtigkeit und Kälte sind ohne Einfluss auf die erstarrte Masse des Zinkoxychlorids, die auch der Einwirkung vieler Säuren und der Hitze von 300° widersteht. Dieselbe ist daher für viele Fälle ein werthvoller Kitt. Eine $MgCl^2$-Lösung bildet mit MgO ein ähnliches Magnesiumoxychlorid. Das Zinkoxychlorid erhärtet am besten, wenn Zinkchlorid und Zinkoxyd mit einander in dem Verhältniss gemischt werden, dass sie die gleiche Menge Zink enthalten; d. h. wenn die Zusammensetzung Zn^2OCl^2 erreicht wird. Zur Bereitung dieses Kitts kann man natürlich auch Zinkoxyd allein anwenden, wenn man nur die erforderliche Menge Salzsäure zusetzt.

5) Blende nannte man dieses Mineral, weil es die Bergleute anfangs «blendete», täuschte, denn obgleich es das Anssehen der gewöhnlichen Metallerze (die bedeutende Dichte 4,06 u. s. w.) hatte, gab es bei einfachem Rösten und Schmelzen mit Kohle doch kein Metall. In Anbetracht dieses ungewöhnlichen Verhaltens des Zinkerzes erhielt das bei Verbrennen der Zinkdämpfe entstehende Zinkoxyd die Bezeichnung «nihil album».

seinem Sauerstofferze [6]) dem Galmei, der zuweilen grössere Lager z. B. in Polen, Galizien und einigen Gegenden an den Ufern des Rheins bildet und in bedeutenden Massen in Belgien und in England auftritt. In Russland finden sich Zinkerze in Polen und im Kaukasus, aber dieselben werden kaum ausgebeutet. In Schweden wurde noch im 15-ten Jahrhundert belgischer Galmei zu einer Legirung von Zink mit Kupfer (Messing) verarbeitet und Paracelsus erhielt das Zink aus dem Galmei; aber die technische Gewinnung des Metalles selbst, die schon seit Langem in China bekannt war, begann in Europa erst im Jahre 1807 in Belgien, als der Abt Dony die Flüchtigkeit des Zinks entdeckte. Seit der Zeit ist die jährliche Produktion an Zink allein in Deutschland auf 140 Millionen Kilogramm gestiegen.

Die Verarbeitung der Zinkerze beruht auf der leichten Reduzirbarkeit des Zinkoxydes [7]) durch Kohle bei Rothgluthhitze: $ZnO+C = Zn+CO$. Das Zink wird hierbei in zertheiltem und unreinem Zustande im Gemisch mit anderen, sich gleichfalls reduzirenden Metallen gewonnen. Bei Weissgluth geht das Zink in Dampf über, aus dem es leicht wieder in flüssigen und festen Zustand übergeführt werden kann; hierauf beruht die Reinigung desselben. Die Destillation wird in Muffeln aus feuerfestem Thon ausgeführt, in welche das Gemisch des zerkleinerten Erzes mit Kohle gebracht wird (Fig. 125). Die Zinkdämpfe und die bei der Reaktion entstehenden Gase werden durch das knieförmig gebogene Rohr in einen Raum geleitet, in welchem die Zinkdämpfe sich abkühlen ohne mit der Luft in Berührung zu

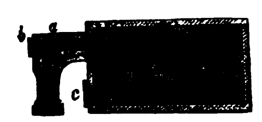


Fig. 125. Muffel aus feuerfestem Thon zur Destillation von Zink. Die Oeffnung bei c dient zur Beschickung mit dem Erze und auch zur Entleerung; die Zinkdämpfe entweichen durch das knieförmig gebogene Rohr a, das durch die Oeffnung bei b gereinigt werden kann.

6) Als Erz bezeichnet man die festen, schweren Substanzen, die in der Erde gewonnen und in Hüttenwerken zu den gewöhnlichen, schweren Metallen verarbeitet werden, die schon seit Langem in der Praxis Anwendung finden. Die natürlichen Verbindungen des Natriums oder Magnesiums gehören nicht zu den Erzen, da weder Mg noch Na hüttenmässig gewonnen werden. Direkt verwendet und in Hüttenwerken gewonnen werden ausschliesslich die schweren Metalle, die sich leicht reduziren, dagegen schwer oxydiren lassen. Die Erze enthalten entweder die Metalle selbst (z. B. Silber-, Wismutherze) und man sagt dann, dass das Metall im gediegenen Zustande erscheint, oder Schwefel-Verbindungen der Metalle (Glanze, Blenden, Kiese, z. B. Bleiglanz PbS, Zinkblende ZnS, Kupferkies $CuFeS$) oder Oxyde (z. B. Eisenerze) oder endlich Salze (z. B. Galmei). Das Zink findet sich viel seltener, als das Magnesium; dass es trotzdem viel bekannter ist, bedingt die vielfache unmittelbare Verwendung desselben in der Praxis.

7) Die in den Bergwerken aus der Erde gewonnenen Erze werden meistens zuerst sortirt und dann durch Auswaschen, Abschlämmen und ähnliche mechanische Mittel gereinigt. Die Schwefelerze (und auch andere) werden gewöhnlich geröstet, d. h. unter Luftzutritt geglüht. Der Schwefel verbrennt hierbei und entweicht als Schwefligsäuregas, während das Metall sich oxydirt. Der Zweck des Röstens ist eben die

kommen. Den Zutritt der Luft und infolge dessen auch die Oxydation der Dämpfe verhindert das gleichzeitig mit dem Zink entstehende Kohlenoxyd. Die Zinkdämpfe verdichten sich zuerst zu pulverförmigem Zink,—Zinkstaub—und erst wenn sich das thönerne Ableitungsrohr genügend erwärmt hat, erhält man flüssiges Zink, das in Blöcke gegossen wird, in welchen es meist in den Handel kommt.

Das käufliche Zink ist gewöhnlich unrein, es enthält Blei, Kohletheilchen, Eisen und andere Metalle, die von den Zinkdämpfen mitgerissen werden, obgleich sie bei der auf 1000° steigenden Temperatur, bei welcher das Zink überdestillirt, nicht flüchtig sind. Um reines Zink zu erhalten, muss man das käufliche einer nochmaligen Destillation unterwerfen, die man in einem Tiegel ausführt, durch dessen Boden ein Rohr eingelassen ist (Fig. 126). Die beim Erhitzen entstehenden Zinkdämpfe können nur durch dieses Rohr entweichen, in welchem sie sich auch verflüssigen und dann in einer Vorlage aufgesammelt werden. Das auf diese Weise gereinigte Zink wird gewöhnlich noch umgeschmolzen und in Stangen gegossen, welche zu physikalischen und chemischen Zwecken Verwendung finden, zu welchen reines Zink erforderlich ist [8]).

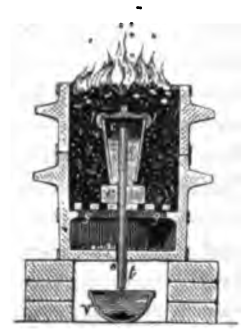


Fig. 126. Destillation von Zink per descensum. Aus dem verschlossenen Tiegel, der in einem Schmelzofen erhitzt wird, entweichen die Zinkdämpfe durch das Rohr oc, in welchem sie sich auch verdichten. 1/20.

Das metallische Zink ist von bläulich weisser Farbe und besitzt im Vergleich zu anderen Metallen nur einen unbedeutenden Glanz. In geschmolzenen Massen zeigt es ein krystallinisches Gefüge. Sein spezifisches Gewicht beträgt etwa 7,— es schwankt zwischen 6,8 bis zu 7,2, je nach der Kompression dem das Zink ausgesetzt wird (beim Schmieden, Walzen u. s. w.). Trotz seiner Härte ist das Zink doch ziemlich zäh, so dass beim Verarbeiten desselben die Feilen verstopft werden. Die Hämmerbarkeit des reinen Zinks ist sehr bedeutend, aber das gewöhnliche, unreine

---

Ueberführung der Schwefelverbindung in eine Sauerstoffverbindung, die dann leicht durch Kohle reduzirt werden kann. Auf diese Weise wird seit Langem fast in allen Hüttenwerken und fast mit jedem Erze verfahren. Daher führt man die Zinkblende zuerst in Zinkoxyd über, welches im Galmei enthalten ist.

8) Ein solches Zink ist wol homogen, enthält aber dennoch einige Beimengungen, zu deren Entfernung man aus dem Zink erst irgend ein reines Salz darstellen muss, das man dann in kohlensaures Zink überführt, um zuletzt durch Destillition mit Kohle das reine Zink zu erhalten. Zur Entfernung des Arsens hat man vorgeschlagen das Zink mit wasserfreiem $MgCl^2$ zu schmelzen, wobei Dämpfe von $ZnCl^2$ und $AsCl^3$ entstehen. Vollkommen reines Zink erhält man (nach V. Meyer und and.) beim Zersetzen durch den galvanischen Strom einer $ZnSO^4$-Lösung, der man einen Ueberschuss von Ammoniak zugesetzt hat.

Handelszink kann bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu Platten ausgeschlagen werden, da es leicht reisst. Bei 100° lässt es sich aber leicht verarbeiten und kann dann zu Draht und Platten ausgezogen werden. Bei stärkerem Erwärmen wird das Zink wieder spröde, so dass es bei 200° sogar zu Pulver zerstossen werden kann. Es schmilzt bei 433° und destillirt bei 930°.

An der Luft bleibt das Zink unverändert, selbst in sehr feuchter Luft bedeckt es sich nur ganz allmählich mit einem sehr dünnen Ueberzuge von Oxyd. Das Zink wird daher zur Anfertigung vieler Gegenstände [9]) und als Blech zur Dachdeckung benutzt. Die grosse Beständigkeit des Zinks an der Luft weist schon auf seine geringere Energie zur Vereinigung mit Sauerstoff im Vergleich mit den bereits betrachteten Metallen hin, von denen es auch aus seinen Lösungen reduzirt wird. Dasselbe Verhalten zeigt aber das Zink seinerseits zu den meisten anderen Metallen, z. B. zu Pb, Cu, Hg und and. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Zink, wie gesagt, ein fast unoxydirbares Metall; beim Erhitzen dagegen kann es an der Luft verbrennen, besonders wenn es sich in Form feiner Späne oder im Dampfzustande befindet. Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Zink nicht zersetzt, wenigstens so lange dieses sich in vorher geschmolzenen, kompakten Stücken befindet, aber beim Erwärmen tritt eine allmähliche Zersetzung schon bei 100° ein. Aus Säuren verdrängt das Zink den Wasserstoff leicht bei gewöhnlicher Temperatur, aus ätzenden Alkalien—beim Erwärmen.

Die Einwirkung auf Säuren ist übrigens sehr verschieden, je nach der Reinheit des Zinks. Schwache Schwefelsäure (deren Gehalt $SH^2O^4 8H^2O$ entspricht) wirkt auf chemisch reines Zink bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht ein, selbst eine stärkere Säure wirkt nur sehr langsam ein. Bei höherer Temperatur jedoch und namentlich wenn das Zink vorher schwach erhitzt worden war, so dass es mit einem leichten Ueberzug von Oxyd bedeckt erscheint, wird es auch in chemisch reinem Zustande schon von schwacher Schwefelsäure angegriffen. So z. B. lösen sich von einem Kubikcentimeter Zink in Schwefelsäure von der Zusammensetzung $SH^2O^4 6H^2O$ bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe von 2 Stunden nur 0,018 Gramm, während bei 100° sich in derselben Zeit 3¹/₂ Gr. Zink lösen. Die im Vergleich mit dieser langsamen Einwirkung so rasche Entwickelung von Wasserstoff, die beim Lösen des käuflichen Zinks in Schwefelsäure vor sich geht, erklärt sich durch den

9) Aus Zinkblech werden Gesimse und verschiedene architektonische Verzierungen gepresst, welche sich durch ihre Leichtigkeit und Dauerhaftigkeit auszeichnen. Dächer aus Zinkblech brauchen nicht mit Farbe bedeckt zu werden, aber dieselben können bei einer Feuersbrunst schmelzen und bei starker Hitze sogar verbrennen. Mit Zink werden (auf galvanoplastischem Wege) verschiedene Metalle überzogen, um dieselben vor dem Rosten zu schützen.



Einfluss der im Zinke enthaltenen Beimengungen. Jedes Kohle- oder Eisentheilchen, wie auch jedes andere mit dem Zinke verbundene elektronegative Metall beschleunigt die Auflösung desselben, (wie dies dem Leser aus der Physik bekannt sein dürfte). Die langsame Einwirkung von H^2SO^4 auf reines Zn (wie auch auf mit Amalgam bedecktes) erklärt sich ausserdem dadurch, dass die Oberfläche des Metalls beim Lösen mit einer Schicht von Wasserstoff bedeckt wird, welcher die unmittelbare Berührung der Säure mit dem Metalle verhindert. Setzt man aber der Schwefelsäure etwas Kupfervitriol, oder besser einige Tropfen Platinchlorid zu, so wird die Wasserstoffentwickelung bedeutend beschleunigt, weil dann wie im käuflichen unreinen Zinke stellenweise aus dem (reduzirten) Kupfer oder Platin mit dem Zinke galvanische Elemente entstehen, unter deren Einflusse die rasche Auflösung des Zinks vor sich geht [10]).

Die Einwirkung des Zinks auf Säuren und die dadurch bedingte

---

10) Die Einwirkung von Säuren auf metallisches Zink von verschiedener Reinheit ist der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, welche von besonderer Wichtigkeit in Bezug auf die Anwendung des Zinks zu galvanischen Batterien waren; einige dieser Untersuchungen haben sogar eine direkte Bedeutung für die chemische Mechanik, obgleich viele Beziehungen noch nicht aufgeklärt sind. Ich halte es für nützlich auf die Beobachtungen hinzuweisen, welche ich als die vollständigsten betrachte.

Calvert und Johnson haben ihre Beobachtungen über die Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Konzentration auf 2 Gramm reinen Zinkes während 2 Stunden folgendermaassen zusammengefasst. In der Kälte wirkt H^2SO^4 nicht ein, $H^2SO^42H^2O$ löst etwa 0,002 g, entwickelt aber hauptsächlich Schwefelwasserstoff, der auch bei weiterer Verdünnung bis zu $H^2SO^47H^2O$ entsteht, bei welcher 0,035 g Zn gelöst werden. Bei stärkerer Verdünnung mit Wasser beginnt die Entwickelung von reinem Wasserstoff. Bei 130° bildet das Mono- und Dihydrat der Schwefelsäure SO^2 und im Laufe derselben 2 Stunden lösen sich 0,075 und 0,142 g Zn. $H^2SO^42H^2O$ entwickelt bei 130° ein Gemisch von H^2S und SO^2 und löst 0,156 Zn.

Bouchard zeigte, dass, wenn schwache Schwefelsäure in einem Gefässe aus Glas oder Schwefel mit einem Zinkstücke 1 Theil Wasserstoff entwickelt, dieselbe Säure mit einem gleichen Zinkstücke in derselben Zeit 4 Th. Wasserstoff entwickelt, wenn die Einwirkung in einem Gefäss aus Zinn vor sich geht, denn Zn bildet mit Sn ein galvanisches Element; besteht das Gefäss aus Pb, so werden 9 Theile Wasserstoff entwickelt, aus Sb und Bi—13 Th., aus Ag oder Pt—38 Th., aus Cu—50 Th. und aus Fe—48 Th. Wasserstoff. Setzt man der Schwefelsäure (1 Theil H^2SO^4 mit 12 Th. Wasser) ein Platinsalz zu, so wird nach Millon, die Geschwindigkeit der Einwirkung auf das Zink 149 mal, und wenn Kupfervitriol zugesetzt wird 45 mal grösser, als beim Einwirken reiner Schwefelsäure. Die zugesetzten Salze werden vom Zink zu Metallen reduzirt, durch deren Kontakt mit dem Zink die Reaktion beschleunigt wird, da örtliche galvanische Ströme entstehen.

Wenn, nach den Beobachtungen von Cailletet, Schwefelsäure mit Zink unter gewöhnlichem Drucke 100 Th. Wasserstoff entwickelt, so werden unter 60 Atmosphären Druck 47 Th. und unter 120 Atm. 1 Theil, dagegen unter vermindertem Drucke unter dem Rezipienten der Luftpumpe 168 Th. Wasserstoff entwickelt. Nach Helmholtz übt die Verringerung des Druckes auch auf die galvanischen Elemente einen Einfluss aus.

Bildung von Zinksalzen verhindert die häufigere Anwendung des Zinkes, namentlich zu Gefässen zum Aufbewahren von Flüssigkeiten, welche Säuren enthalten oder entwickeln können. Zinkgefässe dürfen daher nicht zum Bereiten und Aufbewahren von Speisen benutzt werden, da letztere häufig Säuren enthalten, welche mit dem Zinke Salze bilden können; Zinksalze sind aber giftig. Selbst

---

Nach Debray, Loewel, Snyders und and. entwickelt das Zink mit den Lösungen vieler Salze z. B. MCl^n, $Al^2(SO^4)^3$ und Alaune — Wasserstoff und bildet neben dem Zinkoxydsalze basische Salze. Soda und Pottasche üben fast keine Wirkung aus, da kohlensaures Salz entsteht. Ammoniaksalze wirken stärker als K- und Na- Salze ein, aber die Oberfläche des Zinks bleibt glänzend. Augenscheinlich beruht diese Einwirkung auf der Bildung von Doppelsalzen und basischen Salzen. Die von der Konzentration bedingte Aenderung in der Geschwindigkeit der Einwirkung von Schwefelsäure auf Zink (das Beimengungen enthält) steht offenbar unter sonst gleichbleibenden Bedingungen mit der galvanischen Leitungsfähigkeit der Lösung in Zusammenhang, obgleich bei grosser Verdünnung die Einwirkung dem Gehalte an Säure in einem bestimmten Volum der Lösung beinahe proportional ist.

Das Schmieden, die Art des Gusses des geschmolzenen Metalls und ähnliche mechanische Einflüsse, durch welche die Dichte und Härte des Zinkes verändert werden, wirken auch auf die Fähigkeit desselben, Wasserstoff aus Säuren auszuscheiden, ein.

Kajander zeigte (1881), dass die Einwirkung von Säuren auf Magnesium: a) nicht von der Natur der Säuren, sondern von der Basizität derselben abhängt, b) dass die Einwirkung rascher zunimmt, als die Konzentration und c) dass mit der Zunahme des Koëffizienten der inneren Reibung und der galvanischen Leitung die Einwirkung geringer wird.

Spring und Aubel bestimmten (1887) das Volum des Wasserstoffs, der durch eine Legirung von Zink mit wenig Blei (0,6 pCt.) aus Säuren ausgeschieden wird, da die Einwirkung hierbei gleichmässig verläuft. Um die Grösse der Oberfläche des Metalls zu kennen, auf welche die Säure einwirkt, wurden Kugeln (vom Durchmesser 9,5 mm.) und Cylinder (Durchm. 17 mm) angewandt, deren Seiten mit Wachs bedeckt waren, so dass die Einwirkung nur auf die Grundflächen beschränkt war. Zu Beginn der Einwirkung einer bestimmten Säuremenge nimmt die Geschwindigkeit anfangs zu, erreicht ein Maximum und fällt dann mit der Konzentration in dem Maasse, wie die angewandte Säure aufgebraucht wird. Es seien hier die Resultate bei Anwendung einer 5, 10 und 15 procentigen Säure angeführt. *H* bezeichnet die Anzahl der erhaltenen Kubikcentimeter Wasserstoff und D die Anzahl der nach dem Eintauchen der Zinkkugeln in die Säure verflossenen Sekunden.

Bei 15°:							
H=	50	100	200	400	600	800	1000
5°/₀D=	714	1152	1755	2731	3908	6234	15462
10°/₀	301	455	649	995	1573	2746	6748
15°/₀	106	151	233	440	826	1604	4289
Bei 35°:							
5°/₀D=	462	705	1058	1700	2525	4132	8499
10°/₀	96	148	239	460	835	1594	3735
15°/₀	44	64	112	255	505	1011	2457
Bei 55°:							
5°/°D=	178	276	408	699	1164	2105	5093
10°/₀	34	60	113	258	491	970	2457
15°/₀	24	35	58	136	239	610	1593

In Anbetracht der verwickelten Erscheinung legen Spring und Aubel selbst ihren

gewöhnliches CO^2-haltiges Wasser wirkt, wenn auch sehr langsam, auf Zink ein.

Fein vertheiltes Zink oder **Zinkstaub** erhält man bei der Destillation des Metalls, wenn die Vorlage sich noch nicht bis zu dessen Schmelztemperatur erwärmt hat. Der Zinkstaub, der verschiedene Beimengungen, namentlich ZnO, enthält, zersetzt Säuren viel leichter als das Zink; er kann sogar Wasser, besonders bei schwachem Erwärmen, zersetzen. In Laboratorien und Fabriken wird der Zinkstaub daher häufig als Reduktionsmittel benutzt. Denselben Einfluss der feinen Vertheilung kann man auch an anderen Metallen, z. B. an Cu und Ag beobachten, was wieder auf den innigen Zusammenhang der chemischen Erscheinungen mit den physikalisch-chemischen hinweist. In diesem innigen Zusammenhange ist vor Allem die Erklärung der so gewöhnlichen Anwendung des Zinks zu galvanischen Batterien zu suchen, in welchen die chemische (latente, potentiale) Energie der einwirkenden Substanzen in die (kinetische, sichtbare) galvanische Energie und durch diese in Wärme, Licht und mechanische Arbeit übergeführt wird[10 bis]).

Bestimmungen keine absolute, sondern nur eine relative Bedeutung bei. Bemerkenswerth ist, dass HBr unter sonst gleichen Bedingungen (bei äquivalenter Stärke der Lösung) eine (2—5 mal) grössere Geschwindigkeit der Einwirkung zeigt als HCl, dagegen Schwefelsäure eine viel (fast 25 mal) geringere. Merkwürdiger Weise erwärmt sich das Zink bei der Reaktion mehr, als die Säure.

Beim Glühen von Zinkstaub oder selbst Zink mit Kalkhydrat, Cement und anderen Hydraten scheidet sich Wasserstoff aus; diese Darstellungsweise des Wasserstoffs ist sogar zum Füllen von Aërostaten zu militärischen Zwecken vorgeschlagen worden.

10 bis) Die so wichtigen Beziehungen zwischen der chemischen Einwirkung und dem Galvanismus sind schon so vielfachen Untersuchungen unterworfen worden, welche in den letzten Jahren so viele neue Resultate ergeben haben, dass dieses Gebiet unserer Wissenschaft in der theoretischen (physikalischen) Chemie eine sehr hervorragende Stelle einnimmt. In unserer relativ kurzen und elementaren Darlegung kann dieses Gebiet jedoch nicht betrachtet werden, und zwar um so weniger, als dasselbe noch bis jetzt viele Lücken aufweist, selbst in Bezug auf das Verständniss solcher Erscheinungen wie z. B. die Polarisation des Stromes und die „Uebertragung der Jonen"; letztere offenbart sich durch die Entwickelung von Wasserstoff am Kupfer, wenn man in die Schwefelsäure zugleich mit dem Zinke auch Kupfer taucht, wodurch eine Metallverbindung hergestellt wird. In letzter Zeit beginnt übrigens, Dank den empirischen Untersuchungen von Hittorf, Kohlrausch und and. und den theoretischen von Clausius, Thomson und and. der Nebel sich zu zerstreuen, der noch vor kurzem über diesem Gebiete lagerte, obgleich schon Faraday eingesehen hatte, dass der galvanische Strom nichts anderes ist, als eine abgeänderte chemische Bewegung. Hierüber will ich nur kurz Folgendes mittheilen.

Nach den Versuchen von Favre, Thomsen, Berthelot, Tschelzow und and. über die Wärmemenge, die sich in einer geschlossenen Kette entwickelt, muss die Folgerung gezogen werden, dass die elektromotorische Kraft des Stromes E oder dessen Fähigkeit, eine Arbeit zu leisten, der ganzen Wärmemenge Q, welche durch die den Strom hervorrufende Reaktion entwickelt wird, *proportional* ist. Drückt man E in Volten und Q in Tausend Wärmeeinheiten, bezogen auf die Aequivalentge-

Hermann und Stromeyer zeigten im Jahre 1819, dass zugleich mit dem Zinke fast immer auch **Kadmium** vorkommt, das dem Zink in vielen Beziehungen ähnlich ist. Bei der Destillation von Zink geht Kadmium zuerst über, denn die Siedetemperatur des letzteren ist niedriger. In dem Anfangs entstehenden Zinkstaube findet man öfters bis 5 Procent Kadmium. Beim Rösten von kadmiumhaltiger Zinkblende, wenn das Zink in sein Oxyd übergeht, oxydirt sich das Schwefelkadmium des Erzes zu schwefelsaurem Kadmium $CdSO^4$, welches der Einwirkung der Hitze ziemlich gut widersteht und daher dem gerösteten Erze später durch Auswaschen mit Wasser entzogen werden kann. Aus der Lösung des schwefelsauren Kadmiums lässt sich dann leicht auch das metallische Kadmium selbst gewinnen. Aus seinen Lösungen wird das Kadmium durch Schwefelwasserstoffgas als **gelber Niederschlag von Schwefelkadmium** CdS gefällt (nach der Gleichung: $CdSO^4 + H^2S = H^2SO^4 + CdS$). Das Schwefelkadmium wird als Farbe benutzt; bei starkem Rösten geht es gleichfallls in das Oxyd über, aus dem das Kadmium ebenso wie das Zink gewonnen werden kann. Es muss bemerkt werden, dass aus einer Lösung von schwefelsaurem Zink (namentlich in Gegenwart von Säuren) durch Schwefelwasserstoff Schwefelzink nicht oder doch nur in sehr geringer Menge gefällt wird.

Das Kadmium ist ein weisses Metall, dessen Glanz auf seinen frischen Schnittflächen nur wenig dem Glanze des Zinks nachgibt; es ist so weich, dass es sich schneiden lässt, sodann ist es hämmerbar und kann leicht zu Draht und Blech ausgezogen werden. Das spezifische Gewicht des Kadmiums beträgt 8,67, es schmilzt bei 320° und siedet bei 770°; seine Dämpfe verbrennen zu einem braunen Pulver von Kadmiumoxyd [11]). Nach dem Quecksilber ist

---

wichte aus, so ist $E = 0{,}0436\ Q$. Im Elemente von Daniel z. B. ist $E = 109$, was sowol der Versuch, als auch die Berechnung ergibt, denn in diesem Elemente muss die Zersetzung von $CuSO^4$ in $CuO + SO^3Aq$ und die Zersetzung von CuO in $Cu + O$ zugleich mit der Bildung von $Zn + O$ und von $ZnO + SO^3Aq$ angenommen werden; diesen Reaktionen entspricht aber $Q = 50{,}13$ Taus. W.-E. Ebenso ist auch in den anderen primären (z. B. den Bunsen'schen, Poggendorff'schen und and.) Elementen und in den sekundären (die z. B. nach der Reaktion: $Pb + H^2SO^4 + PbO^2$ wirken, wie Tschelzow zeigte) $E = 0{,}0436\ Q$. Bei höherer Temperatur wird die Frage verwickelter, wahrscheinlich infolge der Unvollständigkeit der thermochemischen Bestimmungen.

11) Von den Kadmiumverbindungen, die denen des Zinks ausserordentlich ähnlich sind, muss das **Jodkadmium** (Kadmiumjodid) CdJ^2 erwähnt werden, das in der Medizin und der Photographie Anwendung findet. Dieses gut krystallisirende Salz erhält man durch direkte Einwirkung von mit Wasser vermischtem Jod auf metallisches Kadmium. Ein Theil CdJ^2 sättigt bei 20° 1,08 Theile Wasser. Chlorkadmium löst sich bei derselben Temperatur in 0,71 Th. Wasser, so dass beim Kadmium die Jodverbindung weniger löslich ist, als das Chlorid; bei den Alkalimetallen und den Metallen der alkalischen Erden finden wir das umgekehrte Löslichkeits-Verhältniss der Jodide und Chloride. Das gut krystallisirende schwefelsaure Kadmium



das Kadmium das flüchtigste Metall, seine Dampfdichte bestimmte Deville zu 57,1; folglich enthält eine Kadmiummolekel **ein Atom**, dessen Gewicht = 112 ist. Dasselbe fand V. Meyer beim Zink und auch die Quecksilbermolekel besteht aus einem Atom (vergl. Seite 345).

Das **Quecksilber**, das in Vielem dem Zn und Cd ähnlich ist, unterscheidet sich von demselben ebenso (nach dem Atomgewichte und der Dichte) wie alle schweren Metalle von den leichteren: es oxydirt sich schwerer und seine Verbindungen zersetzen sich leichter [12]). Ausser den gewöhnlichen Formen RX^2 bildet das Quecksilber noch Verbindungen von der niederen Form RX, welche beim

---

besitzt die Zusammensetzung $3(CdSO^4)8H^2O$, also eine andere als das schwefelsaure Zink, d. h. der Zinkvitriol.

Das Kadmiumoxyd ist, wenn auch wenig, so doch etwas löslich in den Aetzalkalien. Eine *verdünnte* alkalische Lösung von Kadmiumoxyd scheidet in Gegenwart von Weinsäure und einigen anderen Säuren beim Kochen CdO aus, während eine alkalische Zinkoxydlösung unter diesen Bedingungen unverändert bleibt; dieses verschiedene Verhalten kann zur Trennung der beiden Metalle benutzt werden. Aus seinen Salzen wird das Kadmium durch Zink gefällt, was gleichfalls zum Abscheiden des Kadmiums dienen kann. Aus einem Gemisch von Zn und Cd lösen daher Säuren zuerst das Zink auf. In allen Beziehungen wirkt das Kadmium weniger energisch, als das Zink. Wasser zersetzt es z. B. nur schwierig und nur bei starkem Erhitzen. Selbst auf Säuren wirkt das Kadmium nur langsam ein, scheidet aber mit denselben dennoch Wasserstoff aus. Es muss hier die Aufmerksamkeit darauf gelenkt werden, dass bei den Alkalimetallen und den Metallen der alkalischen Erden (der paaren Reihen) das höhere Atomgewicht eine grössere Energie bedingt, während das Kadmium (aus einer unpaaren Reihe), welches ein höheres Atomgewicht als das Zink besitzt, weniger energisch wirkt. Die Kadmiumsalze sind, wie auch die des Zinks, farblos. Schulten erhielt ein krystallinisches Kadmiumoxychlorid Cd(OH)Cl durch Erhitzen von Marmor mit einer $CdCl^2$-Lösung in einem zugeschmolzenen Rohre (auf 200°).

12) Der Grösse des Atomgewichtes nach folgt das Quecksilber im periodischen System dem Golde, wie Cd dem Ag oder Zn dem Cu:

Ni — 59,	Cu — 63,	Zn — 65,
Pd — 106,	Ag — 108,	Cd — 112,
Pt — 194,	Au — 197,	Hg — 200.

Die grosse Aehnlichkeit zwischen Pt, Pd und Ni, sowie auch die zwischen Au, Ag und Cu wird uns später beschäftigen, während wir jetzt den Parallelismus dieser drei Gruppen in Betracht ziehen wollen. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften sind hier in der That von auffallender Uebereinstimmung: Nickel, Palladium und Platin sind sehr schwer schmelzbar (noch schwerer schmelzen die vor ihnen stehenden Metalle Fe, Ru, Os). Kupfer, Silber und Gold schmelzen bei starkem Erhitzen schon leichter, aber noch leichter schmelzen Zink, Kadmium und Quecksilber. Nickel, Palladium und Platin sind kaum flüchtig, Kupfer, Silber und Gold können schon leichter verflüchtigt werden und Zink, Kadmium und Quecksilber gehören zu den flüchtigsten Metallen. Zink oxydirt sich leichter als Cu, lässt sich aber schwerer reduziren, dasselbe Verhältniss zeigt Hg zu Au. Das Verhalten von Cd und Ag liegt in der Mitte zwischen dem der Metalle der entsprechenden Gruppen. Solche Vergleiche ergeben sich als direkte Folgerungen der Verhältnisse, auf welchen das Wesen des periodischen Gesetzes beruht.

Zn und Cd unbekannt sind [13]). Folglich bildet das Quecksilber Salze von der Zusammensetzung HgX und HgX^2 und die Oxyde Hg^2O und HgO—Oxydul und Oxyd.

In der **Natur** findet sich das Quecksilber fast ausschliesslich in Verbindung mit Schwefel (wie Zn und Cd, aber seltener) in Form von Zinnober HgS. Viel seltener wird es im metallischen Zustand angetroffen, in welchen es aller Wahrscheinlichkeit nach erst aus dem Zinnober übergegangen ist. Quecksilbererze kommen nur an wenigen Orten vor, und zwar: in Spanien (bei Almaden), Illyrien, Japan, Peru und Kalifornien. Ein reicher Zinnober-Fundort ist zu Anfang der 80-er Jahre von Minenkow im Kreise Bachmut (bei der Eisenbahnstation Nikitowka) des Gouvernements Jekaterinoslaw entdeckt worden und gegenwärtig wird das dort gewonnene Quecksilber sogar aus Russland exportirt. Die Gewinnung des Quecksilbers aus seinem Erze gelingt sehr leicht, da die Bindung des Metalls mit dem Schwefel nur schwach ist. Diese Bindung wird schon durch Erhitzen mit Sauerstoff, Eisen, Kalk und vielen anderen Körpern zerstört. Beim Erhitzen von Zinnober mit Eisen erhält man Schwefeleisen, beim Erhitzen mit Kalk: Quecksilber, Schwefelcalcium und schwefelsaures Calcium: $4HgS + 4CaO = 4Hg + 3CaS + CaSO^4$. Beim Erwärmen an der Luft oder beim Rösten von Zinnober brennt der Schwefel aus, oxydirt sich zu Schwefligsäuregas, und es entstehen Quecksilberdämpfe. Das Quecksilber destillirt leichter, als alle anderen Metalle, seine Siedetemperatur beträgt 360°, daher lässt es sich auch nach den erwähnten Methoden durch relativ schwaches Erhitzen isoliren. Wird das entstehende Gemisch von Quecksilberdämpfen, Luft und Verbrennungsprodukten in den Ableitungs-Röhren abgekühlt (durch Wasser oder Luft), so verdichten sich die Dämpfe zu flüssigem Metall [14]).

Das Quecksilber ist bekanntlich ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Metall, dass seiner weissen Farbe und seinem Glanze

---

13) Die dem Quecksilber ihrem Atomgewicht nach folgenden Metalle: Tl, Pb, Bi bilden ausser den höheren Formen TlX^3, PbX^2 und BbX^5, noch die niederen Pl^2O, PbO und BiX^3.

14) Bei der Verdichtung von Quecksilberdämpfen in den Hütten geht ein Theil derselben in eine schwarze Masse von feinen Quecksilberpartikelchen über, aus welchen man das metallische Quecksilber durch Behandeln in Centrifugalapparaten, Druckpressen und wiederholte Destillation erhält. Das Quecksilber besitzt die Fähigkeit sich leicht in feinste Tröpfchen zu zertheilen, welche nur schwer wieder zusammenfliessen. Zusammenschütteln mit Salpeter- oder Schwefelsäure genügt, um das Quecksilber in ein solches Pulver zu verwandeln; auch aus seinen Lösungen wird das Quecksilber (z. B. durch reduzirende Substanzen wie SO^2) als schwarzes Pulver ausgeschieden. Nach Versuchen von Nernst entwickelt das fein zertheilte Quecksilber, wenn es in Reaktionen eingeht, mehr Wärme, als das flüssige, kompakte Metall, d. h. die Arbeit des Zerfeinerns erscheint als Wärme. Dieses Beispiel ist zur Beurtheilung thermochemischer Daten von Interesse.

nach an Silber erinnert [15]). Bei — 39° erstarrt es zu einem hämmerbaren, krystallinischen Metalle. Das spezifische Gewicht des Quecksilbers ist bei 0°=13,596 und bei—40°, im starren Zustande,

15) Das Quecksilber wird zuweilen direkt von den Fabriken (in eisernen etwa 35 Kilogr. fassenden Flaschen) in vollkommen reinem Zustande geliefert, aber in den Laboratorien nimmt es bald durch den Gebrauch (in Wannen, beim Kalibriren u. s. w.) verschiedene Beimengungen auf. Mechanisch lässt sich Quecksilber in der Weise reinigen, dass man es durch ein in einen Trichter eingelegtes Papierfilter, das an der Spitze eine feine mit einer Nadel durchstochene Oeffnung hat, langsam durchfliessen lässt, wobei die Verunreinigungen auf dem Filter bleiben. Zuweilen presst man es durch Sämischleder oder durch Holz (wie in dem bekannten Versuche mit der Luftpumpe). Metalle lassen sich aus dem Quecksilber mittelst schwacher Salpetersäure entfernen, wenn man dasselbe in kleinen herabfallenden Tropfen (aus der feinen Oeffnung eines Trichters) durch eine hohe Schicht der Säure durchgehen lässt; die Reinigung gelingt auch durch Zusammenschütteln mit Schwefelsäure und Luft. Die vollständige Reinigung des Quecksilbers für Barometer und Thermometer kann aber nur in einem luftleeren Raume erreicht werden. Zu diesem Zwecke benutzt man in den Laboratorien meistens den Apparat von Weinhold, dessen Schema die beigegebene Figur 127 zeigt. Derselbe besteht aus dem Gefässe A, durch dessen Boden das Glasrohr ab geht, über welches das in die Kugel B auslaufende breitere Rohr cd gestülpt ist. Aus dem Gefässe C (das dem Mariotte'schen ähnlich ist) fliesst das Quecksilber durch das Rohr h dann aus, wenn das Niveau in A sinkt. Wenn aus der mit einer Quecksilberpumpe verbundenen Oeffnung f die Luft ausgepumpt wird, so steigt in dem ringförmigen Raume zwischen den Röhren ab und cd das Quecksilber wie in einem Barometer, bis es das Niveau m erreicht, wenn mn der Barometerhöhe gleich ist. Das den unteren Theil der Kugel B füllende Quecksilber wird nun mit Hülfe eines ringförmigen Brenners, welcher auf der Figur durch XX' angedeutet ist, erhitzt, jedoch nur so weit, dass das Quecksilber nicht ins Sieden kommt, sondern nur an seiner Oberfläche stark verdampft. Die Quecksilberdämpfe verdichten sich in dem Rohre ab, das von dem nicht erwärmten, im ringförmigen Raume ab, cd befindlichen Quecksilber abgekühlt wird, und fallen tropfenweise in diesem Rohre herab. Der untere Theil dieses durch das Gefäss A gehenden Rohres ab ist länger, als die Barometerhöhe und endigt mit der Biegung gr. Da vor dem Auspumpen der Luft das Ende r dieser Biegung in Quecksilber getaucht ist, so befindet sich das Quecksilber von r bis zum Niveau unter denselben Bedingungen, wie in einem Barometer, so dass in dem Maasse wie das überdestillirende Quecksilber sich im Rohre ab ansammelt aus der Oeffnung r Quecksilber ausfliesst. Letzteres wird in dem Gefässe E aufgesammelt, welches durch das (mit $CaCl^2$ gefüllte) Trockenrohr F zum Abhalten der Luftfeuchtigkeit geschlossen ist. Soll das Quecksilber vollständig trocken sein,

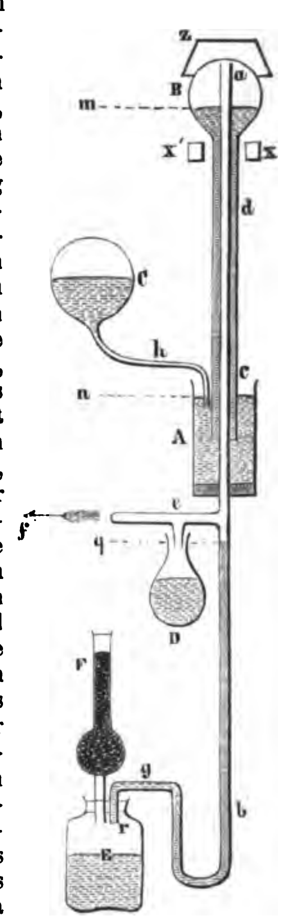


Fig. 127. Apparat von Weinhold zur Destillation von Quecksilber im luftleeren Raume. 1/20.

=14,39 [16]). An der Luft bleibt das Quecksilber unverändert, d. h. bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich nicht, dagegen wird es bei Temperaturen, die sich seinem Siedepunkte (360°) nähern, zu HgO oxydirt.

Sowol das metallische Quecksilber selbst, als auch überhaupt alle Quecksilberverbindungen sind giftig; Arbeiter, die Quecksilberdämpfen und dem Staube seiner Verbindungen ausgesetzt sind, leiden an Speichelfluss, Zittern der Hände und anderen Krankheitserscheinungen [17]).

Da viele Quecksilberverbindungen, z. B. HgO oder $HgCO^3$ beim Erhitzen sich leicht zersetzen [18]) und da Zn, Cd, Cu, Fe und and. das Quecksilber aus seinen Salzen ausscheiden [19]), so besitzt das Quecksilber offenbar eine geringere chemische Energie, als die bereits beschriebenen Metalle, selbst als Zn und Cd.

Beim Einwirken von Salpetersäure auf einen *Ueberschuss* an Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur [20]) erhält man salpetersaures Quecksilberoxydul $HgNO^3$. Dieselbe Säure gibt beim Erwärmen und im Ueberschuss angewandt (unter Ausscheiden von

---

so darf in die entstehende Leere kein Wasserdampf gelangen. Dieses wird dadurch erreicht, dass das vom Rohre *ab* zur Pumpe führende Rohr durch den Ansatz *e* hermetisch mit dem Gefässe *D* verbunden wird, in welches konzentrirte Schwefelsäure kommt. Während der Destillation des Quecksilbers wird von Zeit zu Zeit die Pumpe in Thätigkeit gesetzt, um Gase, die sich etwa beim Erwärmen des Quecksilbers ausscheiden könnten (durch *f*) abzusaugen. Auf diese Weise erhält man aus unreinem Quecksilber, das in das Gefäss C gebracht wird, trocknes, reines, überdestillirtes Quecksilber in *E*. Die Destillation erfordert nur wenig Aufsicht und gibt in einer Stunde etwa ein Kilo Quecksilber.

16) Setzt man das Volum des *flüssigen* Quecksilbers bei $0° = 1000000$, so ist es bei $t° = 1000000 + 180{,}1\,t + 0{,}02\,t^2$, nach den Bestimmungen von Regnault (die ich 1875 nachgerechnet habe).

17) Die Alchemiker nannten das Quecksilber — Merkur, infolge dessen man auch gegenwärtig noch diese Bezeichnung anwendet. Die dem Quecksilberoxydul entsprechenden Verbindungen nennt man Merkuro- und die dem Oxyd entsprechenden, Merkuri-Verbindungen. In der Medizin spricht man von einer Merkurial-Behandlung, wenn man Quecksilberpräparate anwendet.

18) Alle Quecksilbersalze geben, wenn sie mit Na^2CO^3 vermischt erhitzt werden, kohlensaures Quecksilber-Oxydul oder -Oxyd, welche bei weiterem Glühen sich zersetzen und CO^2, Sauerstoff und Quecksilberdämpfe bilden.

19) Nach den Bestimmungen von Thomsen werden bei der Bildung von Quecksilberverbindungen aus ihren Elementen auf ihr Molekulargewicht in Grammen die folgenden Wärmemengen entwickelt: $Hg^2 + O - 42$, $Hg + O - 31$, $Hg + S - 17$, $Hg + Cl - 41$, $Hg + Br - 34$, $Hg + J - 24$, $Hg + Cl^2 - 63$, $Hg + Br^2 - 51$, $Hg + J^2 - 34$, $Hg + C^2N^2 - 19$ Taus. W. E. Diese Werthe sind kleiner, als die, welche K, Na, Ca, Ba, ja sogar Zn und Cd entsprechen, z. B.: $Zn + O - 85$, $Zn + Cl^2 - 97$, $Zn + Br^2 - 76$, $Zn + J^2 - 49$, $Cd + Cl^2 - 93$, $Cd + Br^2 - 75$, $Cd + J^2 - 49$.

20) Dieses Salz bildet leicht das Krystallhydrat $HgNO^3H^2O$, welches der Orthosalpetersäure H^3NO^4 entspricht, in der ein Wasserstoffatom durch Quecksilber ersetzt ist. (Die Ortho-, Pyro- und Metasäuren sind im Kapitel über Phosphor beschrieben). In wässriger Lösung hält sich dieses Salz nur in Gegenwart von freiem Quecksilber, sonst geht es in basische Salze über (vergl. weiter unten).

Stickoxydgas) salpetersaures Quecksilberoxyd $Hg(NO^3)^2$. Dieses letztere entspricht [21]) in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften den salpetersauren Salzen des Zn und Cd. Schwache Schwefelsäure wirkt auf Quecksilber nicht ein, starke löst es aber unter *Ausscheiden von Schwefligsäuregas* (nicht Wasserstoff) und bildet bei schwachem Erwärmen und bei überschüssigem Quecksilber das wenig lösliche schwefelsaure Quecksilberoxydul Hg^2SO^4, bei überschüssiger Säure und starkem Erwärmen [22]) entsteht das schwefelsaure Quecksilberoxyd $HgSO^4$. Aetzende Alkalien sind ohne Einwirkung auf Quecksilber; von den Metalloiden verbinden sich mit demselben leicht: Chlor, Brom, Schwefel und Phosphor. Die Metalloide bilden ebenso wie die Säuren mit dem Quecksiber je zwei Verbindungen, die sich in ihrer Zusammensetzung dadurch unterscheiden, dass die niedere Stufe der Form HgX und die höhere der Form HgX^2 entspricht, dass also letztere zweimal mehr Halogen oder zweimal weniger Quecksilber enthält als erstere.

Das Quecksilber bildet also Verbindungen von zweierlei Form: HgX und HgX^2. Die der ersteren Form entsprechende Sauerstoffverbindung ist das Quecksilberoxydul Hg^2O und die der letzteren entsprechende das Quecksilberoxyd HgO; die dem Oxydul entsprechende Chlorverbindung ist HgCl—das Kalomel und $HgCl^2$—das Sublimat entspricht dem Oxyd. In den Verbindungen HgX, in welchen das Quecksilber mit den Metallen der 1-ten Gruppe, besonders mit dem Silber viel Aehnlichkeit zeigt, ist es einwerthig. Als zweiwerthig erscheint es in den Quecksilberoxyd-Verbindungen, welche den Verbindungen vom Typus RX^2 ähnlich sind; zu diesem Typus gehören MgO, CdO und analoge Oxyde [23]). Die löslischen, dem Typus des

21) Aus einer gesättigten Lösung von Quecksilber in einem Ueberschuss von siedender Salpetersäure krystallisirt das Salz $Hg(NO^3)^2 8H^2O$ aus, welches durch Wasser zersetzt wird; bei gewöhnlicher Temperatur bilden sich leicht Krystalle des basischen Salzes $Hg(NO^3)^2 HgO 2H^2O$ und bei überschüssigem Wasser erhält man das gelbe, unlösliche basische Salz $Hg(NO^3)^2 H^2O 2HgO$. Diese drei Salze entsprechen dem Typus der Orthosalpetersäure $(H^3NO^4)^2$, in der 1, 2 und 3 mal je zwei Wasserstoffe durch Quecksilber ersetzt sind. Die Zusammensetzung des ersten Salzes ist dann $HgH^4(NO^4)^2 6H^2O$, des zweiten $Hg^2H^2(NO^4)^2H^2O$ und des dritten $Hg^3(NO^4)^2 H^2O$. Da alle diese Salze noch Wasser enthalten, so entsprechen sie möglicher Weise dem Tetrahydrate, welches $= N^2O^5 + 4H^2O = N^2O(OH)^8$ ist, wenn die Orthosäure $= N^2O^5 + 3H^2O = 2NO(OH)^3$.

22) Um das Oxydsalz zu erhalten muss man einen grossen Ueberschuss an starker Schwefelsäure anwenden und stark erhitzen. Wenn wenig Wasser zugegen ist, so scheiden sich die farblosen Krystalle $HgSO^4H^2O$ aus. Ueberschüssiges Wasser bildet, namentlich wenn es heiss ist, das basische Salz $HgSO^4 2HgO$, welches dem Schwefelsäuretrihydrate $SO^3 + 3H^2O = S(OH)^6$ entspricht, in dem H^6 durch drei Hg ersetzt sind; letztere sind in den Oxydsalzen gerade H^6 äquivalent.

23) So lange man sich durch das Beispiel von PCl^3 und PCl^5 und andere von der Veränderlichkeit der Werthigkeit der Elemente nicht überzeugt hatte, d. h. so lange die Werthigkeit für eine konstante Grundeigenschaft der Elemente gehalten wurde, galt das Quecksilber für ein zweiwerthiges Element (Eisen für 4-werthig.

Quecksilberoxyduls HgX entsprechenden Verbindungen geben mit Chlorwasserstoff oder mit Metallchloriden einen weissen Niederschlag von Kalomel HgCl, da letzteres in Wasser nur sehr wenig löslich ist: HgX+MCl=HgCl+MX. Mit den löslichen Verbindungen des Quecksilberoxyds HgX^2 bildet Chlorwasserstoff oder ein Metallchlorid keinen Niederschlag, da das Sublimat $HgCl^2$ sich in Wasser löst. Aetzalkalien fällen aus einer Lösung von HgX^2 gelbes Quecksilberoxyd und aus HgX schwarzes Oxydul. Jodkalium gibt mit den Oxydulsalzen HgX einen schmutzig-grünlichen Niederschlag von Quecksilberjodür HgJ und mit den Oxydsalzen HgX^2 einen rothen Niederschlag von Quecksilberjodid HgJ^2. Auf diese Weise unterscheiden sich die Salze des Quecksilberoxyds von denen des Oxyduls, welche den Uebergang von den ersteren zu dem Quecksilber selbst vermitteln: $2HgX=Hg+HgX^2$. Sowol aus den Verbindungen HgX, als auch HgX^2 wird das Quecksilber durch Wasserstoff im Entstehungszustande (z. B. aus $Zn+H^2SO^4$), durch solche Metalle wie Zink und Kupfer und durch viele andere Reduktionsmittel reduzirt, z. B. durch unterphosphorige Säure, die niederen Oxydationsstufen des Phosphors, SO^2, $SnCl^2$ und and. Die Quecksilberoxydsalze gehen hierbei zuerst in Oxydulsalze über, welche dann zu metallischem Quecksilber reduzirt werden. Diese Reaktion ist so empfindlich, dass sie die Entdeckung von sehr geringen Quecksilbermengen ermöglicht; beim Untersuchen von Vergiftungsfällen z. B. bringt man in die fragliche Lösung ein blankes Kupferblech, auf dem sich das Quecksilber dann niederschlägt (besonders wenn ein galvanischer Strom durchgeleitet wird) und an den hierdurch bedingten Flecken, die beim Reiben einen silberweissen Glanz zeigen, erkannt werden kann.

N und P für dreiwerthig u. s. w.) und als normale Quecksilberverbindungen wurden nur die dem Oxyde entsprechenden HgX^2 angesehen; die Quecksilberoxydulverbindungen betrachtete man als Hg^2X^2, indem man annahm, dass eine der Affinitäten der Atome des Quecksilbers zur gegenseitigen Bindung von je zwei Atomen desselben diene, so dass das System Hg^2 als zweiwerthig erschien. Diese Auffassung lässt sich auch so verstehen, dass man nach der Molekel HgX^2 auf die Aequivalenz von HgX mit X schliesst, infolge deren (nach dem Substitutionsgesetze) die Verbindung HgXHgX oder Hg^2X^2 entstehen kann, analog der Bildung von O^2H^2 aus OH^2. Die der Molekel HgCl entsprechende Dichte der Kalomeldämpfe erklärte man durch das Zerfallen von Hg^2Cl^2 in die Molekeln: Hg und $HgCl^2$. Diese gegenwärtig überflüssigen Annahmen besitzen unter Anderem auch die Schattenseite, dass sie eine Bindung der Quecksilberatome unter einander zulassen, während doch im Metalle selbst die Atome nicht in Verbindung stehen; denn die Quecksilbermolekel besteht nur aus einem einzigen Atom. Ausserdem ist direkt durch Versuche nachgewiesen worden, dass die Dampfdichte des Kalomels durch Beimischen von Sublimatdämpfen sich nicht ändert, was der Fall sein müsste, wenn die Kalomeldämpfe nur aus einem Gemisch der Dämpfe von $Hg + HgCl^2$ bestehen würden. Hieraus muss geschlossen werden, dass die Formel HgCl (und nicht Hg^2Cl^2) dem wirklichen Molekulargewichte des Kalomels entspricht und dass in den Oxydulverbindungen das Quecksilber einwerthig und in den Oxydverbindungen zweiwerthig ist.

Ein mit Quecksilber bedecktes Kupferblech scheidet beim Erhitzen Quecksilberdämpfe aus und nimmt wieder seine ursprüngliche rothe Farbe an (wenn es sich nicht oxydirt).

Die Quecksilberoxydulverbindungen HgX werden durch Oxydationsmittel, selbst durch Luft, in die Oxydverbindungen übergeführt, besonders wenn Säuren zugegen sind (denn sonst bilden sich basische Salze): $2HgX + 2HX + O = 2HgX^2 + H^2O$. Die Quecksilberoxydverbindungen werden wieder durch Quecksilber mehr oder weniger leicht in die Oxydulverbindungen übergeführt: $HgX^2 + Hg = 2HgX$. Um Lösungen von Quecksilberoxydulsalzen aufzubewahren, setzt man daher denselben etwas Quecksilber zu.

Die niederste Sauerstoffverbindung des Quecksilbers d. h. das **Oxydul** Hg^2O scheint gar nicht zu existiren, denn der beim Einwirken von Aetzalkalien auf Lösungen von HgX-Salzen entstehende schwarze Niederschlag zersetzt sich beim Aufbewahren direkt in gelbes Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber, verhält sich also wie ein einfaches mechanisches Gemisch von Oxyd mit Quecksilber (Guibourt, Barfoed). Die andere Sauerstoffverbindung des Quecksilbers ist das bereits mehrfach erwähnte **Oxyd** HgO, welches bei der Oxydation des Quecksilbers an der Luft als ein rother, krystallinischer Körper entsteht und beim Einwirken von Aetzkali auf die Lösung eines Salzes von Typus HgX^2 als ein gelbes Pulver gefällt wird. In diesem letzteren Zustande ist das Oxyd amorph und der Einwirkung verschiedener Reagentien leichter zugänglich, als im krystallinischen Zustande. Das rothe Quecksilberoxyd geht übrigens beim Zerreiben in gelbes Pulver über. In Wasser ist das Oxyd etwas löslich und die alkalische Lösung desselben fällt Magnesia aus den Lösungen von Magnesiumsalzen.

Mit Chlor verbindet sich das Quecksilber direkt und das erste Additionsprodukt ist das **Kalomel** oder Quecksilberchlorür. Dasselbe bildet sich auch, wie bereits erwähnt, als weisser Niederschlag beim Mischen einer Quecksilberoxydulsalz-Lösung mit Salzsäure oder mit der Lösung eines Metallchlorides. Auch durch Reduktion von Sublimat $HgCl^2$ in siedender, wässriger Lösung mittelst Schwefligsäuregas erhält man es im Niederschlage. Das Kalomel lässt sich destilliren, seine Dampfdichte ist 118 im Verhältniss zu Wasserstoff, d. h. die Formel HgCl entspricht seiner molekularen Zusammensetzung; das spezifische Gewicht ist 7,0; es krystallisirt im quadratischen System, ist farblos, hat aber einen gelblichen Stich; beim Einwirken des Lichtes bräunt es sich und zersetzt sich beim Kochen mit Salzsäure in Quecksilber und Sublimat.

Das **Quecksilbersublimat** oder Quecksilberchlorid $HgCl^2$ kann auf verschiedene Weise aus dem Kalomel dargestellt und wieder in dasselbe übergeführt werden. Ein Ueberschuss an Chlor (z. B. Königswasser) führt Kalomel und auch Quecksilber in Sublimat über. Den Namen

verdankt es seiner Flüchtigkeit und in der Medizin wird es noch heute Mercurius sublimatus seu corrosivus genannt. Die Dampfdichte des Quecksilbersublimats im Verhältniss zu Wasserstoff ist 135; es ist folglich komplizirter als das Kalomel, was auch die Formel ausdrückt. Es bildet farblose, prismatische Krystalle des rhombischen Systems, siedet bei 303° und löst sich in Alkohol. Man erhält es gewöhnlich durch Destillation eines Gemisches von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Kochsalz: $HgSO^4 + 2NaCl = Na^2SO^4 + HgCl^2$. Mit Quecksilberoxyd verbindet sich das Sublimat zu Quecksilberoxychlorid, einem basischen Salze [24]) von der Zusammensetzung $HgCl^2 2HgO$ (analoge Verbindungen bilden auch

---

24) Da das Oxyd und Oxydul des Quecksilbers wenig energische Basen sind (wie auch MgO, ZnO, PbO, CuO, Al^2O^3, Bi^2O^3 und and.), so bilden sie auch leicht basische Salze (vrgl. Anm. 21 u. 22), welche meist beim direkten Einwirken von Wasser auf die neutralen Salze nach folgendem allgemeinen Schema (für das Oxyd RO) entstehen:

$$nRX^2 + mH^2O = 2mHX + (n-m)RX^2mRO$$

Neutrales Salz. Wasser. Säure. Basisches Salz.

Die basischen Salze entstehen auch aus den neutralen Salzen und der Base oder deren Hydraten. Das salpetersaure Quecksilberoxydul (Merkuronitrat, vrgl. Anm. 17) z. B. bildet beim Einwirken von Wasser die basischen Salze: $6(HgNO^3)Hg^2OH^2O$, $2(HgNO^3)Hg^2OH^2O$ und $3(HgNO^3)Hg^2OH^2O$, von welchen das erste und dritte gut krystallisiren. Natürlich können solche Salze auch auf den Typus der Hydrate bezogen werden, z. B. das zweite Salz auf das Hydrat $N^2O^5 4H^2O$, oder sie können als Verbindungen von $HgNO^3$ mit HgHO aufgefasst werden. Doch lässt sich hier auf Grund unserer gegenwärtigen Kenntnisse noch nicht von allgemeinen Gesichtspunkten ausgehen. Uebrigens kann man auch gegenwartig schon Folgendes ersehen: 1) Basische Salze werden hauptsächlich von schwachen Basen gebildet. 2) Einige Metalle bilden sie besonders leicht, so dass in den Eigenschaften der Metalle selbst eine der Ursachen der Bildung vieler basischer Salze zu suchen ist. 3) Die Basen, welche leicht basische Salze geben, bilden gewöhnlich auch leicht Doppelsalze. Endlich 4) bei der Bildung basischer Salze lassen sich, wie überall in der Chemie, wo eine genügende Menge von Thatsachen angesammelt ist, die Bedingungen der sich das Gleichgewicht haltenden heterogenen Systeme deutlich erkennen, wie wir es z. B. bei der Bildung der Doppelsalze, Krystallhydrate u. s. w. gesehen haben.

Die Quecksilberoxydverbindungen bilden oft Doppelsalze (bestätigen also die eben angeführte 3-te These); das Sublimat verbindet sich leicht mit Salmiak zu $Hg(NH^4)^2Cl^4$ oder im Allgemeinen mit Cloriden zu $HgCl^2nMCl$. Löst man ein Gemisch von $HgSO^4$ mit K^2SO^4 in schwacher Schwefelsäure, so erhält man aus der Lösung leicht grosse, farblose Krystalle von der Zusammensetzung: $K^2SO^4 3HgSO^4 2H^2O$. Boullay erhielt krystallinische Verbindungen von $HgCl^2$ mit HCl und von HgJ^2 mit HJ, und Thomsen beschreibt die Verbindung $HgBr^2HBr4H^2O$ als ein ausgezeichnet krystallisirendes Salz, das bei 13° schmilzt, im geschmolzenen Zustande das spezifische Gewicht 3,17 und einen hohen Brechungsexponenten besitzt. Ausserdem ist die Fähigkeit der Salze zur Bildung von basischen Verbindungen noch weiter aufgeklärt worden, seit das Glykol $C^2H^4(OH)^2$ (und analoge vielwerthige Alkohole) (von Wurtz, Lorenz und and.) untersucht worden sind, denn die dem Glykole entsprechenden Ester $C^2H^4X^2$ bilden Verbindungen von der Zusammensetzung $C^2H^4X^2nC^2H^4O$. Andrerseits ist Grund zur Annahme vorhanden, dass die Fähigkeit zur Bildung basischer Salze im Zusammenhange mit der Polymerisation der Basen, namentlich kolloidaler steht (vergl. die Kapitel über Kieselerde, Bleisalze und Wolframsäure).

Mg und Zn). Dieses Oxychlorid erhält man durch Vermischen einer Sublimatlösung mit Quecksilberoxyd oder mit einer Lösung von doppelt kohlensaurem Natrium. Ueberhaupt zeigen die Oxyd- und Oxydulsalze des Quecksilbers eine Neigung zur Bildung von basischen Salzen [25]).

Sehr bemerkenswerth ist die Fähigkeit des Quecksilbers, mit Ammoniak höchst unbeständige Verbindungen zu bilden, in denen das Quecksilber den Wasserstoff des Ammoniaks ersetzt; geht man von einer Quecksilberoxydverbindung aus, so ersetzt ein Atom Quecksilber zwei Wasserstoffatome. Nach Plantamour und Hirzel hinterlässt frisch gefälltes und (unter schwachem Erwärmen) getrocknetes gelbes Quecksilberoxyd nach andauerndem Erhitzen (auf 100° bis 150°) in einem trocknen Ammoniakstrome ein braunes Pulver von **Stickstoffquecksilber** N^2Hg^3, das sich entsprechend der Gleichung: $3HgO+2NH^3=N^2Hg^3+3H^2O$ bildet. Dieser Körper, der durch Wasser, Säuren und Alkalien verändert wird (in ein weisses Pulver), zersetzt sich schon durch Schlag oder Reiben unter sehr heftiger Explosion, indem Stickstoff frei wird; es weist dies auf eine sehr schwache Bindung zwischen Quecksilber und Stickstoff hin [26]). Beim Einwirken von verflüssigtem Ammoniak

25) Das Quecksilberjodid HgJ^2 scheidet sich beim Vermischen der Lösungen von HgX^2 mit 2KJ zuerst als ein gelber Niederschlag aus, der bald eine grellrothe Farbe annimmt und sich in einem Ueberschuss von KJ wieder löst (da das lösliche Doppelsalz $HgKJ^3$ entsteht), auch in NH^4Cl und anderen Salzen löst er sich infolge derselben Ursache. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt das Quecksilberjodid in quadratischen Prismen von rother Farbe, welche beim Erwärmen in gelbe, rhombische Krystalle übergehen, die mit den Sublimatkrystallen isomorph sind. Diese gelbe Modifikation des Quecksilberjodids ist sehr unbeständig und geht beim Erwärmen und schon durch Reiben leicht in die rothe, beständigere Modifikation über. Beim Schmelzen des Jodids erhält man eine gelbe Flüssigkeit.

Das **Cyanquecksilber** (Quecksilbercyanid) $Hg(CN)^2$ ist eines der beständigsten Cyanmetalle. Man erhält es durch Lösen von Quecksilberoxyd in Blausäure und durch Kochen von Berlinerblau mit Wasser und Quecksilberoxyd; im letzteren Falle bleibt Eisenoxyd im Niederschlage. Das Cyanquecksilber ist eine farblose, krystallinische Substanz, die sich im Wasser löst und sich durch seine grosse Beständigkeit auszeichnet. Schwefelsäure scheidet aus Cyanquecksilber keine HCN aus und selbst Aetzkali entzieht ihm nicht das Cyan, wol aber scheiden die Halogenwasserstoffsäuren HCN aus. Mit Quecksilberoxyd verbindet sich das Cyanid (ebenso wie das Chlorid) zu $Hg^2O(CN)^2$; besonders leicht bildet es Doppelverbindungen z. B. $K^2Hg(CN)^4$. Aehnliche Verbindungen bilden auch die Chloride und Jodide der Alkalimetalle; sehr gut krystallisirt z. B. das Salz $HgKJ(CN)^2$, das sich direkt beim Vermischen der Lösungen von Jodkalium und Cyanquecksilber bildet.

26) Die Explosivität des Stickstoffquecksilbers, welche auf eine sehr unbeständige Bindung zwischen dem Stickstoff und Quecksilber hinweist, erklärt es auch, dass das sogenannte **Knallquecksilber** oder knallsaure Quecksilber eine höchst explosive Substanz ist. Das Knallquecksilber wird in grossen Mengen zu explosiven Gemischen dargestellt; es geht in die Zusammensetzung der Zündkapseln der Patronen ein, die durch einen Schlag zum Explodiren gebracht werden und dadurch das Schiesspulver entzünden. Es ist von Howard entdeckt worden und wird seitdem in der Weise

auf gelbes Quecksilberoxyd erhielt Weitz gleichfalls eine explosive Verbindung von Stickstoff mit Quecksilberoxyd N^2Hg^4O, welche als Ammoniumoxyd, in dem aller Wasserstoff durch Quecksilber ersetzt ist, angesehen werden kann. Ammoniaklösung bildet gewöhnlich Hydrate desselben Oxydes, dem auch die Reihe der Salze NHg^2X entspricht; letztere sind meist in Wasser unlöslich und besitzen die Eigenschaft sich unter Explosion zu zersetzen. Oefter

---

dargestellt, dass man einen Theil Quecksilber in 12 Theilen Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1,36 löst und wenn dieses sich vollständig gelöst hat, 5,5 Th. eines 90 procentigen Alkohols zusetzt und schüttelt. Die Reaktion beginnt dann unter Selbsterwärmung infolge der stattfindenden Oxydation des Alkohols, denn es bilden sich in der That viele der Produkte, die man auch beim Einwirken von Salpetersäure allein auf Alkohol erhält (Glykolsäure, Ester u. and.). Wenn die Reaktion in Gang gekommen ist, setzt man noch dieselbe Menge Alkohol wie Anfangs zu, wobei sich dann das Knallquecksilber als grauer Niederschlag von der Zusammensetzung $C^2Hg(NO^2)N$ ausscheidet. Durch Schlag und Erwärmen explodirt es. Im knallsauren Salze kann das Quecksilber durch andere Metalle ersetzt werden, z. B. durch Kupfer, Zink, Silber. Das Knallsilber $C^2Ag^2(NO^2)N$ erhält man ganz in derselben Weise, wie das Knallquecksilber; es explodirt noch leichter als das letztere. Beim Einwirken von Chloriden der Alkalimetalle auf knallsaures Silber wird nur die Hälfte des Silbers durch das Alkalimetall ersetzt; versucht man aber alles Silber zu ersetzen, so ändern sich die Eigenschaften des Salzes und es zerfällt. Augenscheinlich ist in den knallsauren Salzen die Bindung des Quecksilbers und ähnlicher Metalle mit dem Stickstoff eine unbeständige. Kalium und andere leichte Metalle können mit dem Stickstoff solche Verbindungen nicht bilden und daher erfolgt beim Ersetzen des Quecksilbers im knallsauren Salze durch Kalium ein Zerfallen der Gruppirung. Die Zusammensetzung der knallsauren Verbindungen ist namentlich von Gay-Lussac und Liebig untersucht worden, aber erst durch Schischkow, der auch das Verhältniss dieser Verbindung zu anderen Kohlenstoffverbindungen untersuchte, vollständig aufgeklärt worden. Nach Schischkow entspricht das Knallquecksilber der Nitrosäure $C^2H^2(NO^2)N$, so dass die Explosivität theilweise durch das Vorhandensein der Gruppe NO^2 zugleich mit Kohlenstoff bedingt wird. Stellt man sich vor, dass NO^2 in der Nitrosäure durch Wasserstoff ersetzt ist, so erhält man den Körper von der Zusammensetzung C^2H^3N — das Acetonitril, d. h. Essigsäure + NH^3 $2H^2O$ oder Cyanmethyl CH^3CN (vergl. Kap. 6). Die Bildung eines Essigsäurederivats bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol ist leicht zu verstehen, da die Essigsäure durch Oxydation des Alkohols entsteht, während das Auftreten der Elemente des Ammoniaks, das zur Bildung des Nitrils erforderlich ist, sich dadurch erklärt, dass aus Salpetersäure beim Einwirken reduzirender Substanzen in vielen Fällen Ammoniak entsteht. Folglich kann beim Einwirken von Alkohol auf Salpetersäure die Möglichkeit der Bildung des Acetonitrils C^2H^3N angenommen werden. Wenn nun in diesem Acetonitril ein Wasserstoff durch die Gruppe NO^2 und die beiden anderen durch Quecksilber ersetzt werden, so erhält man das Knallquecksilber $C^2(NO^2)HgN$. Die Explosivität erklärt sich dann nicht nur durch das gleichzeitige Vorhandensein von C^2 und NO^2, sondern auch von Hg und N, da das Stickstoffquecksilber explosiv ist. Das Vorhandensein der NO^2-Gruppe wird dadurch bewiesen, dass aus Knallquecksilber beim Einwirken von Chlor Chlorpikrin $C^2(NO^2)Cl^3$ entsteht, was dem Verhalten anderer Nitroverbindungen analog ist, und als Beweis der Bildung von Acetonitril ist die Entstehung von Bromnitroacetonitril $C^2(NO^2)Br^2N$ beim Einwirken von Brom auf Knallquecksilber anzusehen. Die Explosivität des Knallquecksilbers, seine rasche Zersetzung (Schiesspulver und selbst Pyroxylin verbrennen viel langsamer und explodiren nicht so heftig) und seine Explosions-

und leichter entstehen jedoch Salze desselben Typus, aber nur mit einem Quecksilberatome NH^2HgX; dieselben waren schon längst bekannt, wurden aber erst hauptsächlich von Kane untersucht. Setzt man einer Quecksilbersublimatlösung Ammoniak zu (oder besser umgekehrt erstere zu Ammoniak), so erhält man einen weissen Niederschlag, der als weisser Präcipitat (Mercurius praecipitatus albus) oder Merkurammoniumchlorid NH^2HgCl bekannt ist; man kann denselben als HgX^2 betrachten, in welchem ein $X=Cl$ und das andere $X=NH^2$, der Ammoniakrest ist: $HgCl^2+2NH^3=NH^2HgCl+NH^4Cl$. Beim Erwärmen zerfällt NH^2HgCl unter Zurücklassung von HgCl; wird aber gleichzeitig trockner Chlorwasserstoff übergeleitet, so erhält man NH^4Cl und $HgCl^2$. Ausserdem sind noch andere Salze, so wie auch Doppelsalze des Merkurammoniums NH^2HgX bekannt.

Als ein flüssiges Metall kann das Quecksilber andere Metalle lösen und metallische Lösungen bilden, welche **Amalgame** genannt werden. Einige Metalle lösen sich in Quecksilber unter bedeutender Wärmeentwickelung, wie z. B. Kalium und Natrium, andere dagegen unter Aufnahme von Wärme, z. B. Blei. Diese Vorgänge zeigen offenbar eine sehr grosse Aehnlichkeit mit den Lösungsvorgängen der Salze und anderer Substanzen in Wasser und ermöglichen es ausserdem, den Beweis zu führen,— was mit den wässrigen Lösungen viel schwerer ist, — dass beim Lösen von Metallen in Quecksilber bestimmte chemische Verbindungen des Quecksilbers mit dem sich lösenden Metalle entstehen. Beim Durchpressen solcher Lösungen, am besten durch Sämischleder, bleiben feste, bestimmte chemische Verbindungen des Quecksilbers mit dem gelösten Metalle zurück. Uebrigens ist es sehr schwierig, diese Verbindungen in reinem Zustande zu erhalten, da die letzten Spuren des zwischen den krystallinischen Verbindungen mechanisch vertheilten Quecksilbers sich nicht vollständig entfernen lassen. Trotzdem hat man in vielen

---

kraft ist derart, dass schon eine geringe Menge desselben (wenn sie schwach bedeckt ist) genügt, um massive Gegenstände zu zerschmettern.

Bemerkenswerth sind die Beobachtungen Abel's nach denen sich die Explosion eines Körpers einem anderen mittheilen lässt. Entzündet man Pyroxylin in einem freien Raume, so brennt es ruhig ab, wenn aber nebenbei Knallquecksilber zur Explosion gebracht wird, so zersetzt sich das Pyroxylin momentan und zwar so heftig, dass es seine Unterlage zertrümmert. Abel erklärt dies durch die Annahme, dass die Explosion des Knallquecksilbers die Molekeln des Pyroxylins in eine besondere, gleichsam harmonische Miterschütterung versetzt, durch welche die rasche Zersetzung der ganzen Masse bedingt wird. In der raschen Zersetzung explosiver Substanzen liegt der Unterschied zwischen Explosion und Verbrennung. Nach Berthelot wird durch die starke molekulare Erschütterung, welche bei der Explosion von Knallquecksilber erfolgt, ein gespanntes oder unbeständiges Gleichgewicht endothermischer Substanzen, d. h. solcher, die sich unter Wärmeentwickelung zersetzen, gestört, z. B. in Nitroverbindungen, Dicyan und ähnl. Thorpe zeigte, dass auch der Schwefelkohlenstoff CS^2, als eine endothermische Substanz durch eine in der Nähe erfolgende Explosion von Knallquecksilber sich in Schwefel und Kohle zersetzen kann.

Fällen solche Verbindungen zweifellos erhalten, was namentlich daraus zu ersehen ist, dass viele Amalgame eine deutlich krystallinische Struktur und ein charakteristisches Aussehen zeigen. Man erhält z. B. beim Lösen von $2^1/_2$ pCt Natrium in Quecksilber ein festes, krystallinisches Amalgam, das sehr spröde ist und sich an der Luft nur wenig verändert. Es enthält die Verbindung $NaHg^5$ (vergl pag. 577). Durch Wasser wird es wol unter Entwickelung von Wasserstoff zersetzt, aber langsamer, als andere Amalgame; diese Einwirkung des Wassers weist nur darauf hin, dass die Bindung des Natriums mit dem Quecksilber sehr schwach ist, wie auch die Bindung des Quecksilbers mit vielen anderen Elementen, z. B. mit Stickstoff. Unmittelbar löst das Quecksilber und dazu sehr leicht: Kalium, Natrium, Zink, Kadmium, Zinn, Gold, Wismuth, Blei und and.; aus solchen Lösungen oder Legirungen können meist vollkommen bestimmte Verbindungen isolirt werden; die Verbindungen des Quecksilbers mit Silber z. B. entsprechen der Zusammensetzung HgAg und Ag^2Hg^3. Das Kupfer verbindet sich oberflächlich leicht mit Quecksilber, denn beim Aufreiben von Quecksilber auf Gegenstände aus Kupfer bedeckt sich dieses mit einem weissen Ueberzuge, aber die Bildung des Kupferamalgams erfolgt nur langsam. Auch Silber verbindet sich nur allmählich und noch schwerer geht die Verbindung des Platins mit Quecksilber vor sich. Das Platin bildet ein Amalgam nur, wenn es als sehr feines Pulver angewandt wird. Aus den Lösungen von Platinsalzen reduzirt Natrium, als Amalgam angewandt, Platin, das sich hierbei in dem Quecksilber löst. Fast alle Metalle bilden besonders leicht Amalgame, wenn ihre Lösungen durch den galvanischen Strom in der Weise zersetzt werden, dass das Quecksilber als negativer Pol benutzt wird; die an diesem Pole sich ausscheidenden Metalle lösen sich dann in dem Quecksilber. Auf diese Weise lässt sich Eisenamalgam erhalten, obgleich kompaktes Eisen sich in Quecksilber nicht löst. Einige Amalgame finden sich auch in der Natur, z. B. Silberamalgam.

In der Praxis werden Amalgame in bedeutenden Mengen angewandt. Die Löslichkeit des Silbers in Quecksilber z. B. wird zur Extraktion dieses Metalles aus seinen Erzen nach dem Amalgamationsverfahren und bei der Feuerversilberung benutzt. Dasselbe ist auch beim Golde der Fall. Das unkrystallisirbare Zinnamalgam, das durch Auflösen von Zinn in Quecksilber dargestellt wird, dient zum Belegen der gewöhnlichen Spiegel. Das Spiegelbelegen geschieht in der Weise, dass auf die polirte und gereinigte Oberfläche des Spiegelglases die darauf gebrachte Zinnfolie mit Quecksilber übergossen und einfach mechanisch angedrückt wird[27]).

27) An dieser Stelle halte ich es für angebracht, auf Grund des periodischen



Siebenzehntes Kapitel.

Bor, Aluminium und ähnliche Elemente der 3-ten Gruppe.

Aus der Zusammenstellung der bis jetzt betrachteten Elemente mit kleinem Atomgewichte ist deutlich zu ersehen, dass unter den-

---

Systems auf das Fehlen eines Elementes (des Eka-Kadmiums) zwischen Kadmium und Quecksilber aufmerksam zu machen. Da aber in der 9-ten Reihe des Systems kein einziges Element bekannt ist, so können möglicher Weise in diese ganze Reihe nur Elemente gehören, die nicht existenzfähig sind. So lange übrigens diese Annahme nicht auf irgend eine Weise gerechtfertigt wird, kann man voraussetzen, dass die Eigenschaften des Ekakadmiums die mittleren zwischen denen des Cd und Hg sein werden. Das Atomgewicht desselben muss also ungefähr 155 betragen und die Zusammensetzung des Oxyds und des wenig beständigen Oxyduls EcO und Ec^2O sein; beide Oxyde können nur schwache Basen sein, die leicht basische Salze und Doppelsalze bilden müssen. Das Volum des Oxyds wird etwa 17,5 betragen, da das des CdO ungefähr 16 und des HgO = 19 ist. Folglich wird die Dichte des Oxyds sich: 171 : 17,5 = 9,7 nähern. Das Metall muss leicht schmelzbar, von grauer Farbe sein, sich leicht beim Glühen oxydiren und das Atomvolum 14 besitzen (Cd = 13 und Hg = 15); das spezifische Gewicht wird folglich etwa 11 sein (155:14). Ein solches Metall ist unbekannt, aber im Jahre 1879 entdeckte Dahll in Norwegen auf der Insel Oterö in der Nähe von Kragerö in einem Kalkspathgange eines dort aufgefundenen Nickelerzes die Gegenwart eines Elementes, das er **Norwegium** nannte und das einige Aehnlichkeit mit dem Ekakadmium zeigte. Vom Erze war nur wenig aufgefunden worden, die Versuche wurden nicht fortgesetzt, die ersten Mittheilungen waren ungenügend und das Metall konnte nicht in vollkommen reinem Zustande erhalten werden, so dass die angegebenen Eigenschaften des Norwegiums nur als annähernde zu betrachten sind; weitere Untersuchungen können andere Resultate ergeben. Die ganze Menge des gewonnenen Erzes wurde geröstet, in Säure gelöst, zweimal durch Schwefelwasserstoff gefällt und dann wieder geröstet; das erhaltene Oxyd liess sich leicht reduziren. Wurde das Metall in HCl gelöst, stark mit Wasser verdünnt und gekocht, so schied es sich als basisches Salz aus, während Kupfer in Lösung blieb. Die Dichte des sich leicht oxydirenden Metalls betrug 9,44, der Schmelzpunkt 254°. Wenn man dem Oxyde die Zusammensetzung NgO zuschreibt, so beträgt das Atomgewicht Ng = 145,9. Das Hydroxyd löst sich in Aetzalkalien und in K^2CO^3. Wenn das Norwegium nicht ein Gemisch anderer Metalle darstellt, so gehört es jedenfalls zu den unpaaren Reihen, da die schweren Metalle der paaren Reihen sich nur schwer reduziren lassen, das Norwegium aber leicht. Brauner schreibt dem Norwegiumoxyd die Formel Ng^2O^3 und das Atomgewicht Ng = 219 zu und stellt es in die VI-te Gruppe und die 11-te Reihe; wenn dieses der Wirklichkeit entspricht, so muss das Norwegium ein höheres Oxyd NgO^3 mit schwach sauren Eigenschaften bilden.

In die Zahl der angedeuteten, aber noch nicht sicher festgestellten Metalle, die das Zink begleiten, gehört auch das **Actinium** von Phipson (1881). Letzterer bemerkte, dass einige Zinksorten einen weissen Schwefelzink-Niederschlag geben, der sich im Lichte schwärzt und im Dunkeln dann wieder farblos wird. Das dem Kadmiumoxyde ähnliche Oxyd des Actinimus ist in Aetzalkalien unlöslich und bildet ein weisses Schwefelmetall, dass sich im Lichte schwärzt. Seit 1832 ist über das Actinium, so viel mir bekannt, nichts weiter veröffentlicht worden.

selben, nach der Form ihrer höchsten Verbindungen zu urtheilen, ein Element zwischen dem Beryllium und dem Kohlenstoffe fehlt. Das Lithium bildet LiX, das Beryllium BeX^2 und dann folgt der Kohlenstoff, der CX^4 bildet. Zur Vollständigkeit der Reihe war offenbar ein Element zu erwarten, das RX^3 bilden und ein Atomgewicht besitzen muss, das grösser als 9 und kleiner als 12 ist. Dieses Element ist das **Bor**, B=11, das BX^3 bildet.

Lithium und Beryllium sind Metalle, Kohlenstoff besitzt keine metallischen Eigenschaften. Das Bor erscheint im freien Zustande, wie der Kohlenstoff, in mehreren Modifikationen, welche Uebergangsformen von den Metallen zu den Metalloiden bilden. Das Lithium bildet ein energisches Alkali, das Beryllium nur eine schwache Base; das Boroxyd B^2O^3 muss folglich noch schwächere basische und theilweise schon saure Eigenschaften besitzen, da CO^2 und N^2O^5 schon Säureoxyde sind. In der That besitzt auch das bis jetzt allein **bekannte Oxyd des Bors** einen schwach basischen Charakter zugleich mit den Eigenschaften eines schwachen Säureoxyds. Eine Lösung von B^2O^3 röthet blaues Lackmuspapier und wirkt auf Kurkuma wie ein Alkali; diese Reaktion dient sogar zur Entdeckung des Bortrioxyds. Auch die borsauren Salze reagiren alkalisch, was deutlich auf den schwach sauren Charakter der Borsäure hinweist. Setzt man der Lösung eines borsauren Salzes Salzsäure zu, so wird Borsäure frei gemacht; taucht man nun Kurkumapapier ein, welches man darauf trocknet, so verflüchtigt sich der Ueberschuss an HCl und auf dem Papier bleibt Borsäure zurück, die dem **Kurkuma** eine **braune Färbung** gibt, wie sie auch durch die Alkalien hervorgerufen wird.

Bortrioxyd oder Borsäureanhydrid geht in die Zusammensetzung vieler Mineralien ein, meistens aber in geringen Mengen, als isomorphe Beimengung, die nicht Säuren, sondern Basen ersetzt, am öftesten Thonerde (Al^2O^3), denn in dem Maasse wie die Menge des Bortrioxyds zunimmt, verringert sich die der Thonerde. Diese Ersetzbarkeit erklärt sich durch die gleiche atomistische Zusammensetzung der Oxyde des Aluminiums (Thonerde) und des Bors. Die Eintheilung der Oxyde in basische und saure kann durchaus keine scharfe sein, wie es am überzeugendsten an diesen beiden Oxyden zu ersehen ist, denn die Oxyde des Aluminiums und Bors gehören zu den Uebergangsoxyden, welche an der Grenze zwischen den Säuren und Basen stehen. Ihrer Form R^2O^3 nach (vergl. Kap. 15) bilden sie den Uebergang von den basischen Oxyden R^2O und RO zu den sauren R^2O^5 und RO^3. Bei der Betrachtung der Chlorverbindungen ergibt sich, dass Lithiumchlorid in Wasser löslich, nicht flüchtig und durch Wasser nicht zersetzbar ist, dass Beryllium- und Magnesiumchlorid sich schon verflüchtigen, aber nicht vollkommen, und sich mit Wasser zersetzen und dass Bor- und Alu-

miniumchlorid noch flüchtiger sind und auch durch Wasser zersetzt werden. Auf diese Weise wird die Stellung des Bors sowie des Aluminiums in der Reihe der anderen Elemente sehr deutlich durch die Grösse des Atomgewichtes bestimmt; bei diesen Elementen dürfen keine neuen, scharf hervortretenden, chemischen Eigenheiten erwartet werden.

Das Bor ist zuerst in dem borsauren Natrium $Na^2B^4O^710H^2O$,

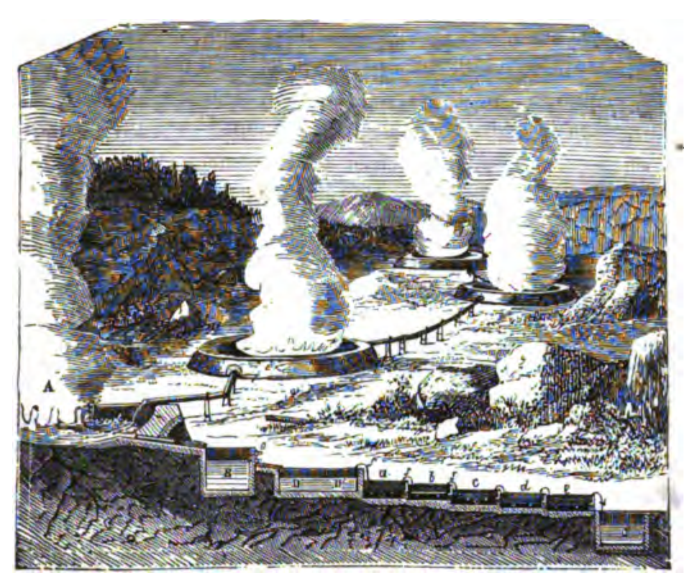


Fig. 128. Gewinnung der Borsäure aus den Suffioni von Toskana.

dem **Borax** oder Tinkal aufgefunden worden, welcher in einigen Seen Tibets in Lösung angetroffen wird und auch in Kalifornien vorkommt [1]). Später fand man die Borsäure im Meerwasser und

1) Der Borax wird entweder direkt aus boraxhaltigen Seen (die amerikanischen geben eine jährliche Ausbeute von ungefähr 2000 Tons und die von Tibet etwa 1000) oder aus dem natürlichen borsauren Calcium (vergl. Anm. 2) durch Glühen mit Soda (etwa 1000 Tons jährlich) oder aus der ungereinigten Borsäure von Toskana durch Sättigen mit Soda (bis zu 2000 Tons) gewonnen. Der Borax bildet leicht übersättigte Lösungen (Gernez), aus denen er sowol bei gewöhnlicher Temperatur als auch beim Erwärmen in Oktaëdern von der Zusammensetzung $Na^2B^4O^75H^2O$ krystallisirt, deren spezifisches Gewicht 1,81 ist. Wenn aber die Krystallisation in offenen Gefässen vor sich geht, so erhält man bei Temperaturen unter 56° das gewöhnliche prismatische Krystallhydrat $Na^2B^4O^710H^2O$ vom spezifischen Gewicht 1,71; in trockner Luft verwittert dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur. 100 Th. Wasser lösen bei 0° ungefähr 3 Th. dieses Krystallhydrates, bei 50°— 27 Th. und bei 100°— 201 Th. Beim Erwärmen schmilzt der Borax, verliert sein Wasser und bildet ein wasserfreies Salz, welches bei Rothglühhitze als eine bewegliche Flüssigkeit erscheint. Letztere erstarrt beim Abkühlen zu einem durchsichtigen amorphen **Glase** (vom spez. Gewicht 2,37), welches vor dem Erstarren die Zähigkeit be-

einigen Mineralquellen und in vielen Mineralien [2]). Entdeckt wird die Borsäure nach der grünen Färbung, die sie der Flamme des Weingeistes ertheilt, in welchem sie löslich ist [3]). Der grösste Theil der in der Industrie verwandten Borverbindungen wird aus der unreinen Borsäure dargestellt, die man in Toskana aus den sogen. Fumarolen (suffioni) gewinnt. In dieser Gegend, wo noch die Thätigkeit früherer Vulkane zum Vorschein kommt, strömen aus der Erde heisse Wasserdämpfe, welche mit Stickstoff, Schwefelwasserstoff, sehr wenig Borsäure, Ammoniak und anderen Beimengungen vermischt sind. Die Dämpfe enthalten Borsäure, denn dieselbe ist mit Wasserdämpfen theilweise flüchtig; beim Destilliren einer Borsäurelösung erhält man im Destillate immer etwas Borsäure [4]).

---

sitzt, die dem geschmolzenen Glase eigen ist. Geschmolzener Borax löst viele Metalloxyde, durch deren Gehalt das erstarrte Boraxglas charakteristische Färbungen annimmt: durch das Oxyd des Co — eine dunkelblaue, Ni — gelbe, Cr — grüne, Mn – amethystfarbige, U — hellgelbe u. s. w. Wegen seiner Leichtflüssigkeit und Fähigkeit Oxyde zu lösen wird der Borax beim Löthen und Schweissen von Metallen benutzt. Die Strase und überhaupt die leicht schmelzbaren Gläser enthalten öfters Borax.

2) Von den Mineralien, die Bortrioxyd enthalten, seien die folgenden erwähnt: das borsaure Calcium $(CaO)^3(B^2O^3)^4(H^2O)^6$, das in Kleinasien in der Nähe von Brussa gefunden und ausgebeutet wird; der *Boracit* (Stassfurtit) $(MgO)^6(B^2O^3)^8MgCl^2$ in Stassfurt, der grosse Krystalle des regulären System und amorphe Massen (vom spezifischen Gewicht 2,95) bildet und technisch verwendet wird; der *Jeremejewit* $AlBO^3$ oder $Al^2O^3B^2O^3$, der farblose, durchsichtige, dem Apathite ähnliche Prismen (spez. Gew. 3,28) bildet und im Aduntschalon'schen Gebirgszuge aufgefunden worden ist und der Datolith $(CaO)^2(SiO^2)^2B^2O^3H^2O$. Turmaline, Axinite und ähnl. enthalten zuweilen bis zu 10 pCt. B^2O^3.

3) Zum Demonstriren dieser grünen Färbung wendet man am besten eine alkolische Lösung des flüchtigen Borsäureesters an, der sich leicht durch Einwirken von BCl^3 auf Alkohol darstellen lässt.

4) Wie sich im Innern der Erde solche Borsäure haltende Dämpfe bilden ist bis jetzt noch nicht festgestellt. Dumas nimmt an, dass die Entstehung dieser Dämpfe durch das Auftreten von Schwefelbor B^2S^3 (nach anderen von Stickstoffbor) in gewissen Tiefen der Erde bedingt werde. Künstlich erhält man das Schwefelbor durch Glühen eines Gemisches von Borsäure und Kohle in Schwefelkohlenstoffdämpfen und durch direkte Vereinigung des Bors mit Schwefeldämpfen bei Weissglühhitze. Die hierbei entstehende fast unkrystallinische Verbindung B^2S^3 ist etwas flüchtig, besitzt einen unangenehmen Geruch und wird ausserordentlich leicht durch Wasser zu Borsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt: $B^2S^3 + 3H^2O = B^2O^3 + 3H^2S$. Es wird nun angenommen, dass im Erdinnern grössere Lager von Schwefelbor mit beständig durchsickerndem Meerwasser in Berührung kommen, wobei unter starker Erhitzung Wasserdämpfe, Schwefelwasserstoff und Borsäure entstehen. Auf diese Weise erklärt sich auch der Ammoniakgehalt in den Dämpfen, da das eindringende Meerwasser zweifellos mit animalischen Stoffen in Berührung kommt, welche dann durch die Hitze zersetzt werden und Ammoniak geben. Uebrigens ist diese Hypothese nur angeführt worden, um wenigstens die Möglichkeit einer Erklärung des Ausströmens des genannten Gemisches aus der Erde anzudeuten. Es sind auch einige andere Hypothesen zur Erklärung des Gehalts an B^2O^3 in den ausströmenden Dämpfen aufgestellt worden, aber da andere Gegenden, in denen Borsäure auftritt, noch nicht erforscht sind, so ist eine Prüfung dieser Hypothesen gegenwärtig wol kaum möglich.

Bringt man in einen Ueberschuss von heisser, starker Natronlauge Borsäure, so krystallisirt bei langsamer Abkühlung das Salz $NaBO^2 4H^2O$ aus, das auf B^2O^3—Na^2O enthält (es lässt sich als RX^3, betrachten, wo ein X durch den Rest NaO und zwei X durch Sauerstoff ersetzt sind). Dieses Salz könnte man als das neutrale bezeichnen, wenn es nicht eine stark alkalische Reaktion zeigen und nicht so leicht in Natron und den beständigeren Borax oder diborsaures Natrium zerfallen würde, welches $2B^2O^3$ auf Na^2O enthält [5]). Dasselbe Salz

Der Gehalt an Borsäureanhydrid in den ausströmenden Dämpfen der toskanischen Fumarolen oder Suffioni, wie sie die Italiäner nennen, ist sehr unbedeutend, denn er erreicht noch nicht $^1/_{10}$ pCt. Eine direkte Gewinnung des Anhydrids wäre daher höchst unökonomisch und man benutzt infolge dessen zum Eindampfen des Wassers die Wärme, die in den ausströmenden Dämpfen enthalten ist. Zu dem Zwecke errichtet man über den die Wasserdämpfe ausscheidenden Erdspalten Wasserreservoirs, in welche man aus den nächstgelegenen Quellen Wasser einfliessen lässt. Durch dieses Wasser lässt man dann die ausströmenden Dämpfe streichen, wobei die in denselben enthaltene Borsäure zurückgehalten und das Wasser so stark erwärmt wird, dass es schon am nächsten Tage ins Sieden geräth; trotzdem erhält man nur eine sehr schwache Borsäurelösung. Dieselbe wird daher in das nächste niedriger gelegene Reservoir geleitet und von Neuem mit den aus der Erde strömenden Dämpfen gesättigt, wobei wieder ein Theil des Wassers verdampft und eine neue Menge Borsäure absorbirt wird; dasselbe geschieht in dem folgenden Reservoir u. s. w. so dass sich zuletzt eine ziemlich bedeutende Menge an B^2O^3 ansammelt. Aus dem letzten Reservoir A (Fig. 128) wird die Lösung zuerst in die Gefässe B und D abgelassen, wo man sie abstehen lässt und dann in eine Reihe von Gefässen a, b, c leitet. In diesen letzteren, aus Blei bestehenden Gefässen, wird die Lösung wieder mittelst der aus der Erde strömenden Dämpfe so lange erhitzt, bis sie die Dichte von 10° und 11° Baumé erreicht. Zuletzt kommt die Lösung in das Gefäss C, wo sie sich abkühlt, wobei die (nicht ganz reine) Borsäure auskrystallisirt.

5) Die Lösung des Borax $Na^2B^4O^7$ zeigt alkalische Reaktion, zersetzt Ammoniaksalze unter Ausscheiden von NH^3 (Bolley), absorbirt CO^2 wie ein Alkali, löst Jod (Georgijewitsch) und wird durch Wasser augenscheinlich zersetzt. Heinrich Rose zeigte z. B., dass starke Boraxlösungen mit $AgNO^3$ einen Niederschlag von borsaurem Silber geben, während schwache Lösungen, analog den Alkalien, Silberoxyd fällen. Georgijewitsch nimmt sogar an, dass das Bortrioxyd überhaupt keine sauren Eigenschaften besitzt, da alle Säuren beim Einwirken auf ein Gemisch der Lösungen von KJ und KJO^3 Jod ausscheiden, Borsäure aber nicht. Berthelot bestimmte, dass die Borsäure in schwachen wässrigen Lösungen mit NaHO auf eine äquivalente Menge desselben (40gNaHO) $11^1/_2$ Tausend Calorien entwickelt, wenn das Verhältniss von Na^2O zu $2B^2O^3$ (wie im Borax) eingehalten wird, und nur 4 Taus. Cal. beim Verhältniss von Na^2O zu B^2O^3; auf Grund dieses Verhaltens schliesst er, dass die borsauren Salze, die mehr Alkali enthalten, als der Borax, vom Wasser in sehr bedeutendem Grade zersetzt werden.

Beim Kochen eines Gemisches von Borax mit der äquivalenten Menge von Salmiak bis zum vollständigen Verschwinden des Ammoniakgeruchs erhielt Laurent (1849) die Verbindung $Na^2O 4B^2O^3 10H^2O$, welche im Vergleich mit dem Borax die doppelte Menge an B^2O^3 enthält.

Aus diesem Verhalten der Borsäure ergibt sich, dass schwache Säuren ebenso leicht saure Salze bilden, d. h. solche, die viel Säureoxyd enthalten, wie schwache Basen basische Salze. Dieses wird bei der Beschreibung so schwacher Säuren wie die Kieselsäure, Molybdänsäure und ähnliche Säuren noch deutlicher zum Vorschein

erhält man beim Einwirken von Borsäure auf eine Sodalösung. Da der Borax sich durch Krystallisation ausgezeichnet reinigen lässt, so wird er zur Darstellung von reiner Borsäure benutzt.

Beim Vermischen einer gesättigten und erwärmten Borsäurelösung mit starker Salzsäure bilden sich Kochsalz und das normale krystallinische Hydrat—die **Borsäure** $B(OH)^3$, entsprechend der Form BX^3, d. h. von der Zusammensetzung $B^2O^33H^2O$. Hierauf beruht das leichteste Verfahren zur Darstellung reiner Borsäure. Das Wasser lässt sich aus der Borsäure leicht ausscheiden: bei 100° verliert sie die Hälfte desselben und bei weiterem Erwärmen auch den übrigen Theil, sodann schmilzt B^2O^3 (nach Carnelley bei 580°) und bildet zuerst eine (sich zu Fäden ausziehende) zähe Masse. Das zurückbleibende Anhydrid oder Bortrioxyd ist im geschmolzenen Zustande eine farblose Flüssigkeit, die zu einem durchsichtigen Glase erstarrt, das aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und dabei trübe wird [6]). Nur die borsauren Salze der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, dagegen lösen sich alle Salze in Säuren, was durch ihre leichte Zersetzbarkeit und die Löslichkeit der Borsäure selbst bedingt wird. In feuchter Luft absorbirt das Bortrioxyd (B^2O^3) Wasser und zwar $3H^2O$, es verbindet sich aber in Gegenwart von Wasser immer mit einer geringeren Menge von Basen (im Borax nur mit $^1/_6$ im Verhältniss zu $3H^2O$) [7]), dagegen

---

kommen. Die Verschiedenheit in den Proportionen, in welchen die Basen mit Säuren Salze bilden können, erinnert vollständig an die Verschiedenheit in den Proportionen, in welchen das Wasser sich mit Krystallhydraten verbindet. Doch der Mangel an hierauf bezüglichen Daten erlaubt es gegenwärtig noch nicht Verallgemeinerungen zu machen oder irgend welche Gesetzmässigkeiten aufzustellen.

In Bezug auf die schwach sauren Eigenschaften der Borsäure halte ich es für nothwendig noch Folgendes zu bemerken: CO^2 wird durch eine Lösung von Borax absorbirt und verdrängt B^2O^3, wird aber selbst durch letzteres (d. h. B^2O^3) nicht nur beim Schmelzen, sondern auch beim Lösen verdrängt, wie aus der Darstellung des Borax ersichtlich ist. Schwefelsäureanhydrid wird von der Borsäure absorbirt, indem sich die Verbindung $B(HSO^4)^3$ bildet, in welcher HSO^4 der Schwefelsäure-Rest ist (D'Ally). Mit Phosphorsäure bildet die Borsäure direkt eine beständige, durch Wasser nicht zersetzbare Verbindung BPO^4 oder $B^2O^3P^2O^5$, wie Gustavson und and. gezeigt haben. Im Verhalten zu Weinsäure kann B^2O^3 dieselbe Rolle spielen wie Sb^2O^3. Mannit, Glycerin und ähnl.; mehrwerthige Alkohole können, allem Anscheine nach, mit B^2O^3 gleichfalls besondere charakteristische Verbindungen bilden. Alle diese Verhältnisse erfordern noch weitere Aufklärung durch neue ausführliche Untersuchungen.

6) Nach Ditte beträgt das spezifische Gewicht der Borsäure und ihres Anhydrides bei:

	0°	12°	80°
B^2O^3	1,8766	1,8476	1,6988
$B(OH)^3$	1,5463	1,5172	1,3828
	1,95	2,92	16,82

Die letzte Zeile gibt die Löslichkeit von $B(OH)^3$ in Grammen in 100 CC. Wasser, ebenfalls nach Bestimmungen von Ditte, an.

7) In Gegenwart von Wasser konkurriren augenscheinlich die basischen Oxyde

bildet geschmolzenes Bortrioxyd mit Magnesia die krystallinische Verbindung $(MgO)^3B^2O^3$, d. h. vom Typus des Hydrats (Ebelmen), und selbst mit Natron entsteht $(Na^2O)^3B^2O^3$ oder Na^3BO^3 (Benedikt). Die borsauren Salze enthalten meist eine geringere Menge der Base; aber alle Basen bilden mit der Borsäure salzartige Verbindungen, die besonders leicht beim Schmelzen entstehen.

Auf diese Weise erhält man gewöhnlich glasartige Flüsse [8]), welche Lösungen im feurig-flüssigen Zustande darstellen, die in vielen Beziehungen an die gewöhnlichen Lösungen in Wasser erinnern. Manche dieser Flüsse krystallisiren beim Erstarren und zeigen dann wie die Salze eine bestimmte Zusammensetzung. Diese Eigenschaft des Borsäureanhydrides beim Schmelzen mit basischen Oxyden die höheren Verbindungsstufen zu bilden, erklärt die Fähigkeit des geschmolzenen Borax, Metalloxyde zu lösen und auch die bemerkenswerthen Versuche Ebelmen's zur Darstellung künstlicher, krystallinischer Edelsteine mit Hilfe von Borsäureanhydrid. In starker Hitze ist das Borsäureanhydrid, wenn auch nur schwer, aber dennoch flüchtig, daher lässt sich aus der Lösung eines Oxyds in diesem Anhydride das letztere durch lange andauerndes starkes Erhitzen entfernen, wobei sich das gelöst gewesene Oxyd im krystallinischen Zustande ausscheiden kann und zuweilen genau in denselben Formen, in denen es in der Natur angetroffen wird. Auf diese Weise sind z. B. Krystalle der Thonerde dargestellt worden; dieselbe ist fast unschmelzbar, löst sich aber in Borsäure und kann dann in ihrer natürlichen rhomboëdrischen Form auf-

---

mit demselben, wodurch, aller Wahrscheinlichkeit nach, sowol der Gehalt an Wasser in den Salzen der Borsäure, als auch ihre Zersetzung durch überschüssiges Wasser bedingt wird. Die schwachen salzbildenden Eigenschaften des B^2O^3 nähern sich am meisten denselben Eigenschaften des Wassers selbst. Zur Bestätigung der erwähnten Konkurrenz des Wassers mit Basen weise ich darauf hin, dass das Krystallhydrat des Borax, das $5H^2O$ enthält, wie $B(OH)^3$ oder $B^4(OH)^6$ zusammengesetzt ist, nur unter Ersetzung eines Wasserstoffes durch Natrium, denn $Na^2B^4O^7$ $5H^2O$ ist $= B^4(OH)^7(ONa)$. Dieses Salz verliert sein Wasser ebenso leicht wie das Hydrat $B(OH)^3$; das Wasser dieses letzteren verhält sich in diesem Falle wie Krystallisationswasser. Das angedeutete Verhältniss zwischen B^2O^3, Wasser und Basen bringt bis zu einem gewissen Grade auch die Erscheinung zum Ausdruck, dass geschmolzenes Boroxyd Basen löst und sie dann zurücklässt, wenn es verdampft.

8) Glasflüsse können nur wenig flüchtige Oxyde bilden, die schwachen Säuren wie SiO^2, B^2O^3, P^2O^5 und ähnl. entsprechen; letztere bilden selbst glasartige Massen: Quarz, glasige Phosphorsäure und Borsäureanhydrid und glasige Phosphorsäure. Ebenso wie wässrige Lösungen und Metalllegirungen, so können auch solche Glasflüsse entweder im amorphen Zustande erstarren oder bestimmte krystallinische Verbindungen bilden. Diese Vorstellung beleuchtet die Stellung der Lösungen unter den anderen chemischen Verbindungen und erlaubt es, alle Legirungen vom Standpunkte der allgemeinen Gesetze chemischer Wechselwirkungen aus zu betrachten; daher entwickele ich dieselbe an verschiedenen Stellen des vorliegenden Werkes und suche ihr schon seit den 50-er Jahren in verschiedenen Gebieten der Chemie Bahn zu brechen.

treten. Ebelmen erhielt auch Spinellkrystalle, welche eine natürlich vorkommende Verbindung [9]) von MgO mit Al^2O^3 darstellen.

Das freie **Bor** haben Davy, Gay-Lussac und Thénard (1809) erhalten, nachdem zuerst die Alkalimetalle dargestellt worden waren, denn das Borsäureanhydrid gibt beim Schmelzen mit Natrium diesem seinen Sauerstoff ab und das freie Bor scheidet sich hierbei als ein **amorphes**, der Kohle ähnliches Pulver aus [10]). Das amorphe Bor zeigt eine braune Färbung und hält sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, doch beim Glühen entzündet es sich, wobei es sich nicht nur mit dem Sauerstoff, sondern auch mit dem Stickstoff der Luft verbindet. Diese Verbrennung ist übrigens nie vollständig, da die entstehende Borsäure das zurückbleibende Bor bedeckt und vor der weiteren Einwirkung des Sauerstoffs schützt. Von Säuren, selbst Schwefel- und Phosphorsäure wird das amorphe Bor namentlich beim Erwärmen leicht zu Borsäure oxydirt; in derselben Weise wirken auch Aetzalkalien ein, nur dass sie zugleich Wasserstoff ausscheiden. Wasserdämpfe werden beim Glühen mit Bor gleichfalls unter Wasserstoffentwickelung zersetzt. Das amorphe Bor verbindet sich ebenso leicht und direkt beim Glühen mit Metallen, Schwefel, Chlor und Stickstoff.

Beim Schmelzen löst sich das amorphe Bor in einigen Metallen ebenso wie Kohle. Besonders bemerkenswerth ist die Fähig-

---

9) Die Borsäure, die in wässrigen Lösungen so ausserordentlich schwach und wenig energisch erscheint und die aus ihren Salzen leicht durch andere Säuren verdrängt wird, besitzt im wasserfreien Zustande als Anhydrid die Eigenschaften eines energischen Säureoxyds und **verdrängt die Anhydride anderer Säuren**. Bedingt wird dieses natürlich nicht dadurch, dass die Säure neue chemische Eigenschaften erlangt, sondern einfach durch die leichtere Flüchtigkeit der Anhydride der meisten anderen Säuren. Aus diesem Grunde werden die Salze vieler Säuren, sogar der Schwefelsäure, beim Schmelzen mit dem weniger flüchtigen Borsäureanhydride zersetzt.

In der Technik wird die Borsäure selbst nur in geringer Menge verwendet, hauptsächlich zum Konserviren von Fleisch (das nachher mit Wasser gut ausgewaschen werden muss) und zum Durchtränken der Dochte von Stearinkerzen. Letzteres beruht darauf, dass die aus Baumwollfäden geflochtenen Dochte beim Verbrennen Asche zurücklassen, die für sich allein nicht schmilzt, aber durch die Beimengung von Borsäure leicht schmelzbar wird.

10) Zur Darstellung des *amorphen Bors* bringt man zuerst ein Gemisch von 100 Theilen zerkleinerten Borsäureanhydrids mit 50 Theilen in kleine Stücke zertheilten Natriums in einen stark erhitzten gusseisernen Tiegel, setzt dann eine Schicht stark erhitzten Kochsalzes zu und bedeckt den Tiegel; während der schnell verlaufenden Reaktion wird die Masse mit einem Eisenstabe gerührt und dann direkt in salzsäurehaltiges Wasser gegossen. Hierbei bildet sich natürlich borsaures Natrium, das sich zugleich mit dem Kochsalz löst, während das Bor als unlösliches Pulver zurückbleibt. Es wird mit Wasser ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Aus seinem Oxyde wird das Bor durch Magnesium, sogar durch Kohle und Phosphor reduzirt. Als amorphes Pulver geht das Bor sehr leicht durch Papierfilter und bleibt im Wasser suspendirt, dem es eine braune Färbung ertheilt, so dass das Bor für in Wasser löslich gehalten wird. Dieselben (kolloidalen) Eigenschaften besitzt auch der Schwefel, wenn er aus Lösungen ausgeschieden wird.

keit des geschmolzenen Aluminiums, Bor in bedeutender Menge zu lösen; beim Abkühlen einer solchen Lösung scheidet sich ein Theil des mit dem Aluminium verbundenen Bors in krystallinischem Zustande aus und zeigt dann ganz besondere Eigenschaften. Zur Darstellung von krystallinischem Bor glüht man pulverförmiges Bor mit Aluminium in einem Tiegel (bis auf 1300°), indem man den Zutritt der Luft möglichst ausschliesst (durch dichte Füllung und Ankitten des Deckels). Nach dem Abkühlen der geschmolzenen Masse bemerkt man schon an der Oberfläche des Aluminiims Borkrystalle, die leicht durch Lösen des Aluminiums in Salzsäure abgeschieden werden können, da sie in der Säure unlöslich sind. Die theilweise durchsichtigen, meist dunkelbraun gefärbten Krystalle besitzen das spezifische Gewicht 2,68 und enthalten noch 4 pCt. Kohlenstoff und 7 pCt. Aluminium, so dass sie nicht für reines Bor gehalten werden können. Trotzdem sind die Eigenschaften dieser von Wöhler und Deville erhaltenen krystallinischen Substanz sehr bemerkenswerth. Dieselben erinnern an die Eigenschaften des Diamants, denn die Krystalle besitzen den nur dem Diamante eigenen Glanz und das starke Lichtbrechungsvermögen; auch ihre Härte nähert sich der des Diamants, denn sie können als Pulver angewandt selbst Diamanten schleifen und wie der Diamant, Korund und Saphir ritzen. Das krystallinische Bor ist in seinem Verhalten zu chemischen Agentien viel beständiger als das amorphe, es ähnelt überhaupt dem Diamanten, während manche Eigenschaften des amorphen Bors sehr an die Kohle erinnern. Im freien Zustande zeigen also der Kohlenstoff und das Bor eine gewisse Annäherung, welche auch durch die nahe Stellung dieser beiden einfachen Körper im periodischen System gerechtfertigt wird.

Von den anderen Verbindungen des Bors sind am bemerkenswerthesten die mit Stickstoff und mit den Halogenen. Beim Erhitzen verbindet sich, wie bereits angegeben, das amorphe Bor unmittelbar mit Stickstoff [11]). Erhitzt man amorphes Bor in einem Glasrohr in einem Strom von Stickoxyd, so findet eine wirkliche Verbrennung statt: $5B + 3NO = B^2O^3 + 3BN$. Beim Behandeln des Rückstandes mit Salpetersäure löst sich das Borsäureanhydrid und der Borstickstoff bleibt als ein weisses sehr leichtes Pulver zurück, das zuweilen theilweise krystallinisch ist und sich wie Talk fettig anfühlt.

11) Borstickstoff BN hat man zum ersten Male beim Erhitzen von Borsäure mit Cyankalium und anderen Cyanverbindungen erhalten. Einfacher erhält man ihn durch Erhitzen von wasserfreiem Borax mit gelbem Blutlaugensalz oder direkt von Borax mit Salmiak. Zu dem Zwecke erhitzt man ein möglichst inniges Gemisch von einem Theil geschmolzenen Borax mit zwei Theilen trocknen Salmiaks in einem Platintiegel; die entstehende poröse Masse hinterlässt nach dem Zerkleinern und der Behandlung mit Wasser und Salzsäure Borstickstoff.



Selbst in der Hitze, bei welcher Nickel schmilzt, bleibt der Borstickstoff unschmelzbar und unverändert. Ueberhaupt zeichnet sich dieser Körper durch eine grosse Beständigkeit gegenüber chemischen Agentien aus. Sowol Salpeter- und Salzsäure, als auch alkalische Lösungen greifen ihn nicht an und auch beim Erhitzen mit Wasserstoff und Chlor findet keine Einwirkung statt. Aber beim Schmelzen mit Aetzkali scheidet sich Ammoniak aus, das sich auch beim Erhitzen des Borstickstoffs in Wasserdämpfen bildet: $2BN + 3H^2O = B^2O^3 + 2NH^3$ [12]).

Ebenso bemerkenswerth ist die Verbindung des Bors mit Fluor: das **Fluorbor** BF^3, welches in vielen Fällen beim Zusammentreffen von Bor- und Fluorverbindungen entsteht [13]). Am bequemsten erhält man es durch direktes Erwärmen eines Gemisches von Fluorcalcium mit B^2O^3 und Schwefelsäure: $3CaF^2 + B^2O^3 + 3H^2SO^4 = 3CaSO^4 + 3H^2O + 2BF^3$ [14]). Das Fluorbor (Borfluorid) ist ein farbloses, verflüssigbares Gas (flüssig siedet es bei -100^0), welches mit feuchter Luft einen weissen Nebel bildet, da es sich mit Wasser verbindet. Ein Volum Wasser löst bis zu 1050 Volume des Gases (Bazarow), wobei sich eine Flüssigkeit bildet, welche beim Erwärmen zuerst Fluorbor entwickelt, dann aber unzersetzt überdestillirt. Organische Stoffe werden durch das Fluorbor verkohlt, da dieses ihnen die Elemente des Wassers entzieht, also ebenso wie Schwefelsäure wirkt.

Das Verhalten des Fluorbors BF^3 zu Wasser ist als eine umkehrbare Reaktion aufzufassen, denn dasselbe muss mit Wasser HF und $B(OH)^3$ bilden, welche durch gegenseitige Einwirkung wieder BF^3 und Wasser geben. Zwischen diesen 4 Körpern und den beiden entgegengesetzten Reaktionen tritt ein Gleichgewichtszustand ein, der augenscheinlich von der Masse des Wassers abhängt [14bis]). Bei viel überschüssigem BF^3 entspricht das Gleichge-

12) Beim Schmelzen von Borstickstoff mit Pottasche bildet sich cyansaures Kalium: $BN + K^2CO^3 = KBO^2 + KCNO$. Dieses Verhalten weist darauf hin, dass der Borstickstoff das Nitril der Borsäure ist: $BO(OH) + NH^3 - 2H^2O = BN$. Dasselbe bringt auch die Betrachtung zum Ausdruck, nach welcher der Borstickstoff als ein Körper vom Typus der Borverbindungen BX^3 erscheint, wo X^3 durch Stickstoff, den dreiwerthigen Rest des Ammoniaks, ersetzt ist.

13) Beim Erhitzen einiger in der Natur vorkommender Fluorborverbindungen scheidet sich öfters BF^3 aus. Erhitzt man Fluorcalcium mit Borsäureanhydrid, so bilden sich borsaures Calcium und Fluorbor, das als Gas entweicht: $2B^2O^3 + 3CaF^2 = 2BF^3 + Ca^3B^2O^6$. Uebrigens wird hierbei ein Theil des Fluorcalciums vom borsaurem Calcium zurückgehalten.

14) Die Zersetzung muss in Blei- oder Platingefässen ausgeführt werden und nicht in Gefässen aus Glas, da dieses Kieselerde enthält (infolge dessen man als Beimengung SiF^4 erhalten würde). Das Fluorbor allein greift kein Glas an, aber durch die bei der Reaktion frei werdende Flusssäure kann etwas Kieselerde hineingelangen. Da das Fluorbor durch Wasser zersetzt wird, so muss es über Quecksilber aufgesammelt werden.

14 bis) Von diesem Gesichtspunkte aus lassen sich, wie mir scheint, die scheinbar

wichtssystem von der Zusammensetzung $BF^3 2H^2O$ (oder $B^2O^3H^2O6HF$), das beim Destilliren nicht gestört wird. Dasselbe bildet eine ätzende Flüssigkeit, vom spez. Gewicht 1,77, welche die Eigenschaften einer starken Säure besitzt, entsprechende Salze bildet [15]), auf Glas jedoch nicht einwirkt, also keinen freien HF enthält. Beim Einwirken von Wasser verändert sich das System, indem Borsäure und Borfluorwasserstoffsäure (HBF^4) entstehen, entsprechend der Gleichung: $4BF^3H^4O^2 = 3HBF^4 + BH^3O^3 + 5H^2O$. Der Borfluorwasserstoffsäure [16]) entsprechen Salze z. B. KBF^4. Beim Eindampfen zersetzt sich die freie Säure unter Ausscheiden von Flusssäure und man erhält wieder ein besonderes System: $2HBF^4 + 5H^2O = B^2F^6H^{10}O^5 + 2HF$. Die entsprechende Lösung (die $2BF^3 5H^2O$ enthält und das spez. Gewicht 1,58 besitzt) ist derjenigen gleich, die beim Verdunsten der Lösung von B^2O^3 in Flusssäure sich bildet; sie enthält wieder nur eine Verbindung von BF^3 mit Wasser. Wahrscheinlich sind auch noch verschiedene andere Gleichgewichtssysteme und bestimmte Verbindungen zwischen BF^3, HF und H^2O möglich.

Nichts dergleichen findet beim Chlorbor statt, da HCl auf Borsäure nicht einwirkt. Uebrigens verbindet sich das Bor mit dem Chlor direkt beim Erhitzen zu **Chlorbor** (Borchlorid) BCl^3; hierbei findet Entzündung statt und man erhält ein Gas, das sich durch eine Kältemischung leicht verflüssigt. Die entstehende Flüssigkeit, der man durch Quecksilber das überschüssige Chlor entziehen kann, siedet bei $+17^0$ und hat bei 12^0 das spezifische Gewicht 1,35. Direkt aus B^2O^3 lässt sich das Borchlorid durch gleichzeitiges Einwirken von Kohle und Chlor bei erhöhter Temperatur darstellen: $B^2O^3 + 3C + 3Cl^2 = 2BCl^3 + 3CO$. Man erhält es auch durch Einwirken von PCl^5 auf B^2O^3 in einem zugeschmolzenen Rohre bei 200^0. Durch Wasser wird das Borchlorid vollständig zersetzt, wie die Säurechloranhydride; da hierbei Borsäure entsteht, so raucht das Borchlorid an der Luft: $2BCl^3 + 6H^2O = 2BH^3O^3$.

widersprechenden Angaben der verschiedenen Beobachter, besonders von Gay-Lussac (und Thénard), Davy, Berzelius und Bazarow verstehen.

15) Diese Salze der Fluorborsäure können direkt aus Fluormetallen und borsauren Salzen dargestellt werden. Analoge Verbindungen von Haloid- mit Sauerstoffsalzen finden sich in der Natur (z. B. Apathit, Boracit) und lassen sich auch künstlich darstellen. Die Zusammensetzung der fluorborsauren Salze, z. B. $K^4BF^8O^2$ lässt sich auch ebenso wie die von Doppelsalzen betrachten: BO(OK)3KF. Aus der Zersetzbarkeit dieser Salze durch Wasser darf aber noch nicht geschlossen werden, dass sie nicht existiren, da sehr viele Doppelsalze durch Wasser zersetzt werden.

16) Die Fluorborsäure enthält BF^3 und Wasser, die Borfluorwasserstoffsäure BF^3 und Fluorwasserstoff. Unter den Kräften, die hier zur Wirkung kommen, spielt offenbar einerseits die Konkurrenz zwischen H^2O und HF, andrerseits die Fähigkeit dieser Körper sich zu verbinden eine Rolle. Aus dem Umstande, dass HBF^4 nur in wässriger Lösung existenzfähig ist, muss angenommen werden, dass HBF^4 ein genügend stabiles System nur in Gegenwart von $3H^2O$ bilden kann.

$+ 6HCl$. Eine analoge, bei 90° siedende Verbindung bildet das Bor mit Brom: BBr^3. Aus der Dampfdichte des Fluor-, Chlor-, und Brombors folgt, dass diese Körper in ihren Molekeln drei Halogenatome enthalten, d. h. dass das Bor ein dreiwerthiges Element ist, das BX^3 bildet.

Wie in der I-ten Gruppe dem Lithium das Na folgt, das ein stärker basisches Oxyd bildet, und in der II-ten Gruppe dem Be das Mg, so ist in der III-ten Gruppe, ausser dem leichtesten Elemente Bor, welches fast keine basischen Eigenschaften besitzt, auch das **Aluminium** $Al = 27$ vorhanden, dessen Oxyd Al^2O^3, die Thonerde, ziemlich deutliche basische Eigenschaften zeigt, welche schwächer als die des MgO, aber deutlicher als die des B^2O^3 sind. Unter den Elementen der III-ten Gruppe ist das Aluminium das in der Natur am meisten verbreitete; es genügt darauf hinzuweisen, dass es ein Bestandtheil des Thons ist, um sich von der weiten Verbreitung des Aluminiums in der Erdrinde eine Vorstellung zu machen.

Das Aluminium ist das Metall des Alauns (alumen), das Silber des Thons. Der **Thon**, die bekannte in der Natur so allgemein verbreitete erdige Substanz, stellt den unlöslichem Rückstand dar, der beim Einwirken von kohlensäurehaltigem Wasser auf viele Gesteine entsteht, namentlich auf Feldspathe, die in den letzteren enthalten sind. Der Feldspath enthält Kali, Natron, Thonerde und Kieselerde. Demselben ähnliche Verbindungen (vergl. Kap. 18) sind in grossen Mengen in den primären Gebirgsformationen z. B. im Granite enthalten. Kohlensäurehaltiges Wasser wirkt auf Feldspath in der Weise ein, dass vom Wasser die Alkalien (Kali und Natron) und mit diesen ein Theil der Kieselerde gelöst und fortgeschwemmt werden, während an den Orten, wo diese Auflösung stattgefunden, Thonerde in Verbindung mit Kieselerde und Wasser zurückbleibt. Es ist dies die ursprüngliche Bildungweise des Thones an seinen primären Fundorten, zwischen Gebirgsmassen, durch deren Risse das atmosphärische Wasser durchsickert. Die primären Fundorte enthalten öfters weissen, reinen Thon, sogenannten, **Kaolin oder Porzellanthon**. Solche Thone sind aber selten, weil auch die Bedingungen zu ihrer Bildung selten auftreten. Indem das Wasser auf die Gesteine chemisch einwirkt, zerstört es sie gleichzeitig *mechanisch* und führt die feinen Rückstände der Zerstörung mit sich; der Thon unterwirft sich am leichtesten der mechanischen Einwirkung des Wassers, da er aus sehr feinen Partikelchen oder Körnchen besteht, welche keine sichtbare krystallinische Struktur besitzen und im Wasser leicht suspendirt bleiben, d. h. eine Trübung geben. Das trübe fliessende Gebirgswasser enthält gewöhnlich suspendirte Thonpartikelchen, welche durch die eben beschriebene vereinigte chemische und mechanische Einwirkung des Wassers auf die in den Gesteinen enthaltenen Mineralien entstanden

sind. Zugleich mit diesen feinsten Thonpartikelchen führt das Wasser auch gröbere Partikel mit, auf welche es nicht einwirken kann, z. B. Bruchstücke von Gesteinen, Glimmer, Quarz und anderen, welche ursprünglich durch die den Thon bildenden Mineralien unter einander verbunden waren. Beim Einwirken des Wassers auf diese bindenden Mineralien entsteht eine sandige Masse, auf welche das Wasser dann leicht mechanisch einwirken und die feineren, aus einander gefallenen Partikelchen fortschwemmen kann. Das Sand- und Thonpartikelchen enthaltende trübe Wasser setzt dieselben an den ruhigeren Stellen der Flüsse, Seen, Meere und Ozeane ab. Hierbei scheiden sich zunächst die gröberen Partikel ab, welche den Sand und ähnliche lockere Gesteine bilden, während der Thon, infolge der Feinheit seiner Partikelchen weiter getragen und in den ruhigeren Theilen der Gewässer abgesetzt wird. Solche Veränderungen der Gesteine und solche Absetzungen von Sand und Thon, welche allmählich während der Millionen von Jahren des Lebens der Erde stattgefunden haben und auch gegenwärtig stattfinden, haben zur Bildung der mächtigen Lager der verschiedenen Arten von Sand und Thon geführt. Die an einem Orte abgesetzten Thonschichten können durch andere Strömungen wieder fortgeschwemmt werden, so dass man die primären Fundorte des Thons von den späteren zu unterscheiden hat. Stellenweise haben sich solche Thonniederschläge, infolge des langen Liegens unter Wasser, theils wol auch infolge höherer Temperatur, der sie möglicher Weise ausgesetzt waren, zu den steinigen Massen verdichtet, welche als Thonschiefer bekannt sind und zuweilen ganze Gebirge bilden. Aus homogenem Thonschiefer werden die Schiefertafeln und Dachschindeln hergestellt.

Aus Allem, was soeben über den Thon mitgetheilt worden ist, geht deutlich hervor, dass die Thonniederschläge keine chemisch reine, homogene Substanz darstellen können. Verschiedene zufällige, unlösliche Beimengungen, namentlich Sand, d. h. Bruchstücke von Gebirgsarten, besonders Quarz (SiO^2) sind beständig in grösserer oder geringerer Menge und in grösseren oder kleineren Partikeln im Thone enthalten. Diese Beimengungen können aber grösstentheils entfernt werden, da sie durch mechanisches Abtrennen entstanden sind, während der Thon der Rückstand einer chemischen Aenderung der Gebirgsarten ist und daher aus unvergleichlich feineren Partikelchen besteht, als die Beimengungen an Sand und anderen Bruchstücken von Gebirgsarten. Infolge dieses Unterschiedes in der Grösse der Partikelchen bleibt der Thon beim Zusammenschütteln mit Wasser länger suspendirt, als die gröberen Sandpartikelchen. Wenn Thon mit Wasser zusammengeschüttelt oder wenn das Gemisch gut ausgekocht und dann stehen gelassen wird, damit ein theilweises Absetzen erfolgt, so erhält man aus der

dann abgegossenen trüben Flüssigkeit allmählich einen Niederschlag, der aus viel reinerem Thone besteht. Dieses Verhalten benutzt man zum Reinigen des Kaolins, aus dem die feineren Gegenstände aus Thon, Fayence, Porzellan und ähnl. angefertigt werden. Desselben Verhaltens bedient man sich auch bei der Untersuchung erdiger Substanzen zur Bestimmung der Zusammensetzung des Bodens, der hauptsächlich aus einem Gemisch von Sand, Thon, Kalkstein und Humus besteht. Der Kalkstein lässt sich leicht entfernen, da er sich in schwachen Säuren löst, welche weder Thon, noch Sand angreifen. Der Thon wird nun vom Sande durch einen, dem eben beschriebenen ähnlichen Prozess getrennt, den man Abschlämmen nennt [17]).

---

17) Die Trennung durch Schlämmen beruht auf dem Unterschiede der Durchmesser der Thon- und der Sandtheilchen. Ihrer Dichte nach unterscheiden sich diese Theilchen nur sehr wenig von einander, so dass ein Wasserstrom von bestimmter Geschwindigkeit nur Theilchen von bestimmtem Durchmesser forttragen kann, was auf dem Widerstande beruht, den das Wasser dem Sinken der in ihm suspendirten Theilchen entgegensetzt. Dieser Widerstand wächst mit der Geschwindigkeit des Stromes. Die Fallgeschwindigkeit eines im Wasser suspendirten Körpers nimmt daher nur so lange zu, als sein Gewicht diesem Widerstand gleich kommt. Da nun das Gewicht der feinen Thontheilchen gering ist, so ist auch ihre grösste Fallgeschwindigkeit gering. (Vergl. hierüber mein Werk: «Ueber den Widerstand der Flüssigkeiten und die Luftschifffahrt» 1880, in russ. Sprache). Die feinen Thontheilchen bleiben im Wasser lange suspendirt und sinken nur langsam zu Boden. Schwere Theilchen sinken selbst bei geringem Durchmesser schneller als leichte und werden vom Wasser auch schwerer fortgetragen. Hierauf beruht das Auswaschen des Goldes und schwerer Erze aus Sand und Thon. Theilchen von bestimmtem Durchmesser und bestimmter Dichte können nur durch einen Wasserstrom von bestimmter Geschwindigkeit fortgetragen werden. Zur Beobachtung dieser Erscheinung hat E. Schöne den folgenden Schlämmapparat zusammengestellt. Die abzuschlämmende Erde befindet sich in einem konischen Gefässe, in dessen unteren Theil das Wasser eingeleitet wird. Je nach der Menge des in der Zeiteinheit zufliessenden Wassers steigt das Wasser im Gefässe mit verschiedener Geschwindigkeit und aus dem oberen Theile desselben werden daher durch das abfliessende Wasser Theilchen von verschiedener Korngrösse fortgetragen. Nach direkten Versuchen von Schöne werden bei einer Geschwindigkeit des Wasserstromes, die 0,1 Millimeter in der Sekunde gleich kommt, Theilchen fortgetragen, deren Durchmesser 0,0075 Mm. nicht übersteigt, also nur die allerfeinsten Theilchen; bei einer Geschwindigkeit von v = 0,2 Mm. Theilchen vom Durchmesser d = 0,011 Mm.; bei v=0,3 Mm.—d=0,0146, bei v=0,04 Mm.—d=0,017; bei v=0,5 Mm.—d=0,02, bei v=1 Mm.—d=0,03. bei v=4 Mm.—d=0,07, bei v=10 Mm.—d=0,137 und bei der Geschwindigkeit v=12—Theilchen vom Durchmesser d=0,15 Mm.

Wenn daher die Geschwindigkeit des Wasserstromes nicht grösser als eine der angegebenen ist, so werden nur die Theilchen abgeschlämmt, deren Durchmesser kleiner ist, als der dieser Geschwindigkeit entsprechende. Sand und andere Beimengungen des Thones bleiben in dem Schlämmgefässe zurück. Als Thonsubstanz werden die feinsten abgeschlämmten Theilchen angesehen, obgleich denselben auch andere Gesteine beigemengt sein können, die zufällig besonders fein zertheilt sind. Uebrigens ist dies nur höchst selten der Fall, denn die feinsten Theilchen, die aus einem beliebigen Thone abgeschlämmt werden, zeigen immer dieselbe Zusammensetzung, wie die reinsten Kaolinsorten.

Unterwirft man den Thon zuerst der Einwirkung starker Schwefelsäure, welche die darin enthaltene Thonerde auflöst, und löst dann (mit Hilfe von kohlensauren Alkalien) die Kieselerde, welche im Thon mit der Thonerde verbunden ist (nicht die, welche als Sand u. s. w. auftritt), so kann man das Verhältniss zwischen diesen beiden Bestandtheilen des Thones in Erfahrung bringen und durch

---

Das Mengenverhältniss zwischen Thon und Sand in einem Ackerboden ist von grösster Wichtigkeit, denn ein an Thon reicher Boden ist dicht, schwer, bei Hitze rissig und kann weder bei nasser, noch auch bei trockner Witterung gepflügt werden, während ein Sandboden locker und bröcklig ist, eingedrungenes Wasser leicht ausscheidet, rasch trocknet, und relativ leicht bearbeitet werden kann. Weder reiner Sand, noch reiner Thon kann einen guten *Ackerboden* abgeben. Der Unterschied in dem Gehalt an Thon und Sand im Boden ist auch in chemischer Beziehung von Bedeutung. In Sand, dessen Theilchen nur locker an einander liegen, dringt die Luft leicht ein, so dass in Sandboden gebrachte Düngemittel sich leicht verändern; aber die in letzteren enthaltenen, den Pflanzen nothwendigen Nährstoffe werden von einem Sandboden ebenso wenig zurückgehalten wie das Wasser. Wenn Nährflüssigkeiten, welche Kaliumsalze, phosphorsaure Salze u. s. w. enthalten, durch Sand filtrirt werden, so bleiben darin nur die den Sand benetzenden Theile der Lösung zurück, die durch reines Wasser vollständig fortgewaschen werden können. Wenn dagegen eine Nährflüssigkeit durch eine Thonschicht filtrirt wird, so werden die Nährstoffe in bedeutender Menge zurückgehalten, was zum Theil auch durch die grosse Oberfläche, welche die feinen Thontheilchen darbieten, bedingt ist. Der Thon besitzt nämlich die Eigenschaft, in Wasser gelöste Nährstoffe auf eine eigene Art zurückzuhalten, d. h. die Absorptionsfähigkeit des Thones ist im Vergleich zu der des Sandes höchst bedeutend, was in der Oekonomie der Natur von grösster Wichtigkeit ist. Der Kultur am günstigsten wird begreiflicher Weise ein Boden sein, der ein Gemisch aus Sand und Thon darstellt, was auch in Wirklichkeit der Fall ist, denn gute Ackererde zeigt eben diese gemischte Zusammensetzung. Die ausführlichere Betrachtung dieses Gegenstandes gehört in das Gebiet der Agronomie. Als Beispiel führe ich hier nur die Zusammensetzung von vier verschiedenen Bodenarten (in Russland) an: 1) Tschernosjem (Schwarzerde) aus dem Gouvernement Simbirsk; 2) Thonboden aus dem Gouv. Smolensk; 3) Sandboden aus dem Gouv. Moskau und 4) Torfboden aus der Umgegend von St. Petersburg. Die Analysen sind in den 60er Jahren im St. Petersburger Universitätslaboratorium ausgeführt worden. 10,000 Gramm lufttrockenen Bodens enthielten die folgenden Bestandtheile in Grammen:

Na^2O	11	5	4	4
K^2O	58	10	7	5
MgO	92	33	19	7
CaO	134	17	14	11
P^2O^5	7	1	7	3
N	44	11	13	16
S	13	7	7	6
Fe^2O^3	341	155	111	46

Die chemische und mechanische Analyse ergab die folgenden Hauptbestandtheile in 100 Theilen dieser vier Bodenarten;

Thon	46	29	12	10
Sand	40	67	86	84
Organ. Substanz	3,7	1,7	0,6	4,1
Hygroskop. Wasser	6,3	1,3	0,8	1,9
Gewicht eines Liters in Gr.	1150	1270	1350	960.

starkes Erhitzen auch die Menge des in denselben enthaltenen Wassers bestimmen. In reinen Thonen kommen auf Al^2O^3 gegen $2SiO^2$ und $2H^2O$. Bei Annahme dieses Verhältnisses lässt sich die Umwandlung des Feldspaths in Kaolin durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$K^2OAl^2O^36SiO^2 = Al^2O^32SiO^2 + K^2O4SiO^2.$$

Feldspath Kaolin Geht in Lösung.

Gewöhnlich enthalten aber die Thone 45 bis 60 pCt. Kieselerde, 20 bis 30 pCt. Thonerde und ungefähr 10 pCt. Wasser. Als eine homogene Substanz ist der Thon jedenfalls nicht zu betrachten, denn derselbe besteht aus Rückständen von Thonerdesilikaten, die durch Wasser nicht verändert werden. Dennoch enthält der Thon immer eine wasserhaltige Verbindung von Thonerde und Kieselerde, welcher durch Schwefelsäure die Thonerde als Base entzogen wird; hierbei entsteht schwefelsaure Thonerde, die in Wasser löslich ist. Nach dem Auslaugen der letzteren bleibt Kieselerde zurück, die man in kohlensauren Alkalien lösen kann [18]).

---

18) Dem teigigen Gemisch von Thon mit Wasser kann man bekanntlich leicht eine beliebige Form geben. Diese besondere Eigenschaft des Thones macht ihn zu einem für praktische Zwecke höchst werthvollen Materiale. Aus Thon werden die verschiedenartigsten Gegenstände geformt, von den Ziegeln angefangen bis hinauf zu den feinsten Porzellangegenständen und den Werken der bildenden Kunst. Die **Plastizität des Thones** nimmt mit seiner Reinheit zu. Das spezifische Gewicht des reinen Kaolins beträgt 2,5.

Beim Trocknen der aus Thon geformten Gegenstände erhält man bekanntlich eine feste Masse, die aber gegen Druck und Stoss nicht genügend widerstandsfähig ist und durch Wasser ausgewaschen wird. Beim Erhitzen eines solchen Gegenstandes schwindet er, d. h. sein ursprüngliches Volum nimmt ab; sodann scheidet sich Wasser aus und die Kontraktion nimmt zu (eine kompakte Thonmasse z. B. nimmt in ihrer Länge etwa um $^1/_5$ ab). Dagegen wird die Bindung der Thontheilchen unter einander bedeutend stärker und man erhält eine steinharte Masse. Reiner Thon zieht sich übrigens beim Erhitzen so stark zusammen, dass die dem Thon gegebene Form verloren geht und leicht Risse entstehen; ausserdem sind die daraus geformten Gegenstände porös und wasserdurchlässig. Wenn aber dem Thone Sand, d. h. Kieselerde, die aus feinen Körnern besteht, oder Chamottemasse, d. h. zerstossener bereits gebrannter Thon zugesetzt wird, so erhält man eine dichtere, weniger poröse Masse, die beim Erhitzen nicht mehr rissig wird. Aus Thon unter Zusatz von Sand gebrannte Gegenstände (Ziegeln, Thonwaaren u. s. w.) lassen jedoch Flüssigkeiten durch, da der Thon beim Erhitzen nicht schmilzt, sondern nur zusammenbackt. Zur Herstellung wasserundurchlässiger Gegenstände werden dem Thon entweder solche Substanzen beigemengt, welche beim Erhitzen eine glasartige Masse bilden, die ihn durchdringt und seine Poren ausfüllt oder man überzieht die Oberfläche der Gegenstände mit einer solchen Masse, d. h. man gibt dem Thon eine Glasur. Im ersteren Falle erhält man aus reinem Thon Porzellan, im letzteren Fayence. Ueberzieht man z. B. Thongegenstände mit einer Schicht von Blei- und Zinnoxyd, so schmilzt letztere beim Erhitzen mit der Kieselerde und dem Thone zu einem weissen Glase zusammen, das die bekannte weisse Glasur bildet. Bei der Herstellung von Porzellan mischt man dem Thone Feldspath und Kieselerde bei, wodurch eine Masse entsteht, die beim Erhitzen nicht schmilzt, aber so weit erweicht, dass die Thontheilchen dicht zusammengekittet werden. Auch Porzellangegenstände wer-

Der Thon wird in der Praxis zur Darstellung der Thonerde Al^2O^3 und der meisten Aluminiumverbindungen benutzt, von denen an erster Stelle der Alaun, d. h. das aus schwefelsaurem Kalium und Aluminium bestehende Doppelsalz $AlK(SO^4)^2 12H^2O$ zu nennen ist. Beim Einwirken von mit wenig Wasser verdünnter Schwefelsäure auf Thon bildet sich schwefelsaures Aluminium (oder schwefelsaure Thonerde) $Al^2(SO^4)^3$, welches beim Vermischen seiner Lösung mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Kalium Alaun bildet. Der Alaun zeichnet sich durch seine Krystallisationsfähigkeit aus und wird fabrikmässig in grossen Mengen dargestellt, da er eine ausgebreitete Verwendung in der Färberei findet. Beim Zusetzen von Ammoniak zu einer Alaunlösung scheidet sich Thonerdehydrat oder **Aluminiumhydroxyd** in Form eines gallertartigen Niederschlages aus, der in Wasser unlöslich ist, sich aber leicht in Säuren, selbst in schwachen und in Natron- und Kalilauge löst. Die Löslichkeit in Säuren weist auf den basischen Charakter der Thonerde und die Löslichkeit in ätzenden Alkalien, zugleich mit der Fähigkeit sich mit diesen zu verbinden, auf die schwache Entwickelung des basischen Charakters und die Existenz von Uebergangseigenschaften hin. Der alkalischen Thonerdelösung wird aber schon durch die schwächsten Säuren, selbst Kohlensäure, das Alkali entzogen, wobei die Thonerde als Hydrat ausfällt. Zur Charakteristik der salzbildenden Eigenschaften der Thonerde ist noch hinzu fügen, dass dieselbe sich mit so schwachen Säuren, wie Kohlensäure, schweflige und unterchlorige Säure, nicht verbindet, dass also die Verbindungen der Thonerde mit diesen Säuren durch Wasser zersetzt werden. Sodann ist noch zu bemerken, dass das Aluminiumhydroxyd von Ammoniaklösung nicht gelöst wird.

Die **Thonerde** Al^2O^3 d. h. das wasserfreie Aluminiumoxyd findet sich in der Natur zuweilen in ziemlich reinem Zustande und zwar in durchsichtigen Krystallen, die oft durch Beimengungen (von Chrom-, Kobalt- und Eisenverbindungen) gefärbt sind. Solche Krystalle sind die aus reinster Thonerde bestehenden rothen Rubine und blauen Saphire, welche das spezifische Gewicht 4,0 besitzen und sich durch ihre grosse nur vom Diamante übertroffene Härte auszeichnen. Dieselben finden sich auf Ceylon und anderen Inseln Ostindiens in Sande von Flüssen. **Korund** ist gleichfalls krystallisirte Thonerde, deren rothe Farbe durch eine Beimengung von Eisenoxyd bedingt wird. Eine unvergleichlich grössere Menge an Eisenoxyd enthält der **Smirgel**, der sich in krystallinischen Massen in Kleinasien und in dem Staate Massachusetts findet und der seiner grossen Härte wegen zum Poliren von Metallen und Steinen benutzt wird. In diesem wasserfreien und krystallinischen Zu-

den mit einer Glasur überzogen, die man aus glasartigen Substanzen herstellt, die nur in der stärksten Glühhitze schmelzen.



stande erscheint die Thonerde als eine Substanz, die Reagentien gegenüber ausserordentlich widerstandsfähig ist und weder durch Lösungen der Aetzalkalien, noch durch starke Säuren gelöst wird. Nur durch Schmelzen mit Alkalien kann sie in Lösung gebracht werden [19]). Künstlich lässt sich die krystallisirte Thonerde durch Glühen ihres Hydrats und Schmelzen im Knallgasgebläse darstellen; setzt man hierbei verschiedene Oxyde zu, so kann man durchsichtige und gefärbte, sich durch ihre Härte auszeichnende Massen erhalten, welche in vielen Beziehungen der natürlichen Thonerde ähnlich sind [20]).

Auch in Verbindung mit Wasser findet sich die Thonerde in der Natur, z. B. (jedoch selten) als Hydrargyllit $Al^2O^3 3H^2O = 2Al(HO)^3$ (vom spez. Gew. 2,3) und als Diaspor $Al^2O^3H^2O = 2AlO(HO)$ (vom spez. Gew. 3,4). Weniger reines, mit Eisenoxyd vermischtes Thonerdehydrat findet sich zuweilen in derben Massen (in Baux in Frankreich) als Bauxit $Al^2O^3 2H^2O = Al^2O(HO)^4$ (vom spez Gew. 2,6). Erhitzt man mit Soda gemengten Bauxit, so entweicht Kohlensäuregas und die Thonerde verbindet sich mit dem Natriumoxyd zu einem salzähnlichen Körper, welcher in der Technik in grossem Maassstabe zur Gewinnung von reinen Aluminiumverbindungen dargestellt wird, da der Bauxit in Süden Frankreichs in bedeutenden Mengen vorkommt und die entstehende Verbindung von Aluminiumoxyd mit Natriumoxyd sich in Wasser löst und kein Eisenoxyd enthält. Beim Einwirken von Kohlensäuregas auf die Lösung dieser Verbindung erhält man einen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd [21]), aus welchem mittelst Säu-

19) Die Bedeutung des einfachen mechanischen Zerkleinerns für die Löslichkeit der Thonerde ergibt sich aus dem Verhalten der natürlich vorkommenden wasserfreien Thonerde, welche, wenn sie durch Schlämmen in ein äusserst feines Pulver übergeführt ist, durch ein Gemisch von konzentrirter Schwefelsäure mit wenig Wasser gelöst werden kann, namentlich beim Erhitzen in einem zugeschmolzenen Rohre auf 200° oder beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium (Anm. 9 Seite 589).

20) Ueber die Darstellung krystallinischer Thonerde vergl. Seite 602. Beim Erhitzen von Thonerde, die mit der Lösung eines Kobaltsalzes angefeuchtet ist, entsteht das sogenannte Thénard'sche Blau, das in der Praxis als blaue Farbe und in der Analyse zur Unterscheidung der Thonerde von anderen ähnlichen Erden benutzt wird.

21) In den Fabriken wird der Bauxit hauptsächlich zu dem Zwecke verarbeitet, um aus alkalischen Lösungen reine eisenfreie Thonerde darzustellen, da in den Färbereien Aluminiumsalze erforderlich sind, die kein Eisen enthalten. Derselbe Zweck lässt sich, wie es scheint, dadurch erreichen, dass man Thonerde, die Fe^2O^3 enthält, in einem mit Kohlenwasserstoffdämpfen gemischten Chlorstrome erhitzt, da sich hierbei Fe^2Cl^6 verflüchtigt. Nach K. Bayer gehen bei der Behandlung des Bauxits mit Soda auf Al^2O^3 gegen 4NaHO in Lösung und beim Rühren einer solchen Lösung werden (namentlich wenn die Lösung schon ausgefallenes Thonerdehydrat enthält) gegen $^2/_3$ der Thonerde niedergeschlagen, so dass nur Al^2O^3 auf 12NaHO gelöst bleiben. Diese Lösung wird direkt eingedampft und von neuem in Arbeit

ren Aluminiumsalze dargestellt werden können. Setzt man einer Lösung von schwefelsaurem Aluminium Aetzammon zu, so scheidet sich ein gallerartiger Niederschlag von Aluminiumhydroxyd aus, der Anfangs in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, jedoch später, wenn er sich abgesetzt hat, eine gallertartige Masse bildet, deren Aussehen schon auf die **kolloidalen Eigenschaften des Thonerdehydrats** hinweist. Für den kolloidalen Zustand sind die folgenden Merkmale charakteristisch: 1-tens. Kolloidale Körper sind im wasserfreien Zustande in Wasser unlöslich, wie die Thonerde. 2-tens. Im wasserhaltigen Zustande besitzen sie das Aussehen von in Wasser unlöslicher Gallerte. Endlich 3-tens können sie auch in Lösungen erscheinen, aus denen sie sich nicht krystallinisch, sondern in gummiähnlichen Massen ausscheiden. Graham, der zuerst diese kolloidalen Zustände unterschied, führte folgende sehr charakteristische Bezeichnungen ein: die gallertartige Hydratform nannte er **Hydrogel**, d. h. gelatinöses Hydrat, und die lösliche Hydratform —**Hydrosol** d. h. lösliches Hydrat. Die Thonerde nimmt diese Zustände leicht und oft an. Das Hydrogel derselben ist das gallertartige Hydrat, welches, wie oben angegeben, in Wasser unlöslich ist und wie alle ähnlichen Hydrogele keine Spur von Krystallisation zeigt; es ändert leicht viele seiner Eigenschaften, wenn der Wassergehalt ein anderer wird, und verliert beim Erhitzen alles Wasser, indem es in das wasserfreie Oxyd übergeht, das ein weisses Pulver bildet. Sowol Säuren, als auch ätzende Alkalien lösen das Thonerde-Hydrogel. Man gewinnt es beim Eindampfen seiner Lösungen in solchen wenig energischen Säuren, wie die flüchtige Essigsäure. Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung der Thonerdepräparate in der Technik, namentlich in der Färberei, da das Thonerdehydrogel bei seinem Ausscheiden aus Lösungen viele gelöste Farbstoffe mit in den Niederschlag reisst, der hierbei die entsprechende Färbung annimmt und als nicht bleichender Farbstoff auftritt [22]). Thonerdehydrat,

genommen. Beim Erhitzen von Na^2CO^3 mit Bauxit ist die Ausscheidung von CO^2 nur dann vollständig, wenn auf Al^2O^3 nicht weniger als Na^2CO^3 angewandt wird. Von Vortheil ist es beim Lösen 2NaHO zuzusetzen, damit nicht ein Theil der Thonerde mit dem Eisenoxyd zurückbleibe. Das Hydrat, das aus der alkalischen Lösung ausgeschieden wird, hat die Zusammensetzung $Al(OH)^3$. Dieses Verhalten erinnert in Vielem an das des Borsäureanhydrids B^2O^3. Es ist anzunehmen, dass in der Lösung das Mengenverhältniss zwischen NaHO und Thonerde sich ändert, wenn die Menge des Wassers geändert wird.

Setzt man einer alkalischen Thonerdelösung (Natriumaluminat) Kalk zu, so fällt Calciumaluminat aus, dem Säuren zunächst den Kalk entziehen, während Thonerdehydrat, das in Säuren leicht löslich ist, zurückbleibt (Löwig). Eine Lösung von $NaHCO^3$ fällt aus Natriumaluminat ein Doppelsalz des kohlensauren Alkalis und der Thonerde aus, das sich leicht in Säuren löst.

22) Solche gefärbte Thonerdeniederschläge werden *Farblacke* (oder Lackfarben) genannt und zum Färben und Bedrucken von Geweben und auch als selbstständige Farbsubstanzen zu Oel- und Pastellfarben u. s. w. benutzt. Versetzt man die Lö-

das sich auf Geweben (Tuch, Leinwand u. s. w.) ausscheidet, macht dieselben wasserundurchlässig.

Lösungen von essigsaurer Thonerde werden in Färbereien meist durch Auflösen von Alaun, dem zu diesem Zwecke eine Lösung von essigsauren Blei zugesetzt wird, dargestellt. Hierbei fällt schwefelsaures Blei aus und in Lösung bleibt essigsaure Thonerde im Gemisch mit schwefelsaurem oder essigsaurem Kalium, je nach der Menge des zugesetzten essigsauren Bleis. Die vollständige Zersetzung entspricht der Gleichung: $KAl(SO^4)^2 + 2Pb(C^2H^3O^2)^2 = KC^2H^3O^2 + Al(C^2H^3O^2)^3 + 2PbSO^4$; die unvollständige: $2KAl(SO^4)^2 + 3Pb(C^2H^3O^2)^2 = 2Al(C^2H^3O^2)^3 + K^2SO^4 + 3PbSO^4$ [23]). Dampft man die erhaltene Lösung von essigsaurer Thonerde ein oder kocht sie, so verflüchtigt sich die Essigsäure und es scheidet sich Thonerdehydrogel aus.

---

sung irgend eines Aluminiumsalzes erst mit einem organischen Farbstoff, z. B. Campecheholzextrakt, Krapplösung u. dgl., und dann zum Ausfällen der Thonerde mit einem Alkali, so gehen in den Thonerdeniederschlag auch die Farbstoffe über, die an und für sich in Wasser löslich sind. Die Thonerde kann mit Farbstoffen Verbindungen eingehen, die durch Wasser nicht zersetzt werden; der Farbstoff wird unlöslich. Wenn man ein Gemisch von essigsaurer Thonerde mit Stärkekleister mittelst besonderer Zeugdruckformen auf ein Gewebe aufträgt, welches man dann erwärmt, so bildet sich aus dem essigsauren Salze Thonerdehydrogel, das den Farbstoff bindet, so dass dieser vom Gewebe nicht mehr abgewaschen werden kann, d. h. man erhält eine (waschechte) Farbe, die (beim Waschen) nicht ausbleicht. Um ein Gewebe in seiner ganzen Masse zu färben, durchtränkt man es zunächst mit einer Lösung von essigsaurer Thonerde und trocknet es dann; hierbei verflüchtigt sich die Essigsäure, während das Thonerdehydrogel an den Fasern des Gewebes haften bleibt. Taucht man das Gewebe nun in eine Farbstofflösung, so wird der Farbstoff von der das Gewebe bedeckenden Thonerde zurückgehalten. Wenn man von verschiedenen Stellen des Gewebes die daran haftende Thonerde vorher entfernt, und zwar mit Hilfe von Säuren, z. B. Wein-, Oxal-, Citronen- und ähnlichen nicht flüchtigen Säuren, welche die Thonerde lösen, so kann an diesen Stellen der Farbstoff nicht haften bleiben und er wird daher beim Auswaschen des Gewebes entfernt. Auf diese Weise lassen sich auf gefärbten Geweben weisse Zeichnungen auftragen.

23) Diese Darstellungsmethode ist ökonomisch unvortheilhaft, denn das in der Lösung bleibende Kaliumsalz geht mit den Waschwassern verloren, während das den Niederschlag bildende schwefelsaure Blei keine entsprechende Verwendung findet; in den Färbereien behält man diese Methode hauptsächlich desswegen bei, weil sowol der Alaun, als auch der Bleizucker gut krystallisiren, so dass die Reinheit derselben schon nach ihrem Aussehen beurtheilt werden kann.

In der Färberei können aber nur sehr reine Materialien benutzt werden, denn durch Beimengungen, z. B. selbst sehr geringer Mengen von Eisen, nehmen die Farben andere Töne an; die rothe Krappfarbe z. B. erhält durch beigemengtes Eisenoxyd einen violetten Ton. Das Thonerdehydrat löst sich in ätzenden Alkalien, das Eisenoxydhydrat dagegen nicht. Daher wendet man in der Färberei das lösliche *Natriumaluminat* an, das wie oben angegeben, aus dem Bauxit dargestellt wird. Eine andere direkte Darstellungsmethode reiner Aluminiumverbindungen besteht in der Verarbeitung des *Kryoliths*, einer Verbindung von Fluoraluminium mit Fluornatrium $AlNa^3F^6$. Dieses Mineral, das sich in Grönland (und auch im Uralgebirge)

Das **Hydrosol** der Thonerde, d. h. das in Wasser lösliche Thonerdehydrat ist schwerer darzustellen [24]). Graham erhielt dasselbe aus einer Lösung von Thonerdehydrogel in Salzsäure, d. h. aus einer Aluminiumchlorid-Lösung, welche die Fähigkeit besitzt das Hydrogel zu lösen, wobei ein basisches Salz wahrscheinlich von der Zusammensetzung: $Al(HO)Cl^2$ oder $Al(HO)^2Cl$ entsteht. Unterwirft man eine solche Lösung der Dialyse, so diffundirt bei starker Verdünnung durch die Membran des Dialysators [25]) nur Salzsäure, während die Thonerde als Hydrosol in Lösung bleibt. Die erhaltene Lösung geht selbst bei einem Gehalte von zwei oder drei Procent Thonerde leicht in das Hydrogel über; schon beim Ausgiessen in ein anderes Gefäss, das vorher nicht ausgewachen war, erstarrt die ganze Masse zu einer Gallerte. Wenn aber die Lösung so weit verdünnt wird, dass sie nicht mehr als einen halben Procent Thonerde enthält, so lässt sie sich sogar kochen, ohne dass ein Gerinnen stattfindet. Nach Verlauf von mehreren Tagen

---

findet, wird zerkleinert und in Flammenöfen mit Kalk geglüht: $AlNa^3F^6 + 3CaO = 3CaF + AlNa^3O^3$. Beim Auslaugen der erhaltenen Masse mit Wasser geht das Natriumaluminat in Lösung, während das Fluorcalcium zurückbleibt. Alle Aluminiumsalze geben beim Einwirken von ätzenden Alkalien im Ueberschuss ein lösliches Aluminat, das kein Eisenoxyd enthält. Lässt man auf die erhaltene Aluminatlösung Salmiak einwirken, so fällt Thonerdehydrogel aus: $Al(OH)^3 + 3NaOH + 3NH^4Cl = Al(OH)^3 + 3NaCl + 3NH^4OH$. An Stelle des Aetznatrons erhält man in der Lösung freies Ammoniak, in welchem die Thonerde unlöslich ist, infolge dessen sie als Hydrogel ausfällt.

24) Crum stellte zunächst eine Lösung von basisch essigsaurer Thonerde dar, d. h. eine Lösung, die einen möglichst grossen Ueberschuss an Aluminiumhydroxyd und möglichst wenig Essigsäure enthielt. Wenn eine solche Lösung, die aber nicht mehr als einen Theil Thonerde auf 200 Theile Wasser enthalten darf, in einem zugeschmolzenen Gefässe (damit die Essigsäure nicht verdampfe) bis zur Siedetemperatur des Wassers anderthalb bis zwei Tage hindurch erwärmt wird, so verliert sie, obgleich ihr Aussehen unverändert bleibt, den adstringirenden Geschmack, der allen Lösungen der Aluminiumsalze eigen ist, und zeigt den sauren Geschmack des Essigs. Die Lösung enthält dann kein essigsaures Salz mehr, sondern Essigsäure und Thonerdehydrosol, welche mit einander nicht mehr verbunden sind und daher getrennt werden können. Die Essigsäure entweicht allmählich, wenn man die Lösung in flachen Gefässen bei Zimmertemperatur verdunsten lässt. Verdünnt man mit Wasser, so lässt sich die Essigsäure sogar durch Erwärmen der Lösung vertreiben, ohne dass die Thonerde ausfällt. Nach Vertreibung der Essigsäure, wenn die entweichenden Dämpfe nicht mehr sauer reagiren, erhält man eine Lösung von Thonerdehydrosol, die vollkommen geschmacklos ist und auf Lackmus nicht einwirkt. Wird die Lösung auf dem Wasserbade vollständig eingedampft, so lässt sie ein nichtkrystallinisches, gummiartiges Hydrat von der Zusammensetzung $Al^2H^4O^5 = Al^2O^32H^2O$ zurück. Das Hydrosol der Thonerde wird durch die geringste Menge eines Alkalis, sowie auch vieler Säuren und Salze (z. B. Schwefelsäure und schwefelsaure Salze) in das Hydrogel übergeführt, d. h. das Thonerdehydrat geht aus dem löslichen in den unlöslichen Zustand über,—es gerinnt. Gegenwärtig sind, ausser der Thonerdehydratlösung, viele ähnliche kolloidale Lösungen bekannt (vergl. Anm. 57, Seite 111).

25) Ein Dialysator ist auf Seite 73 Anm. 18 beschrieben.

scheidet übrigens sogar diese verdünnte Lösung von selbst Thonerdehydrogel aus. Die bemerkenswertheste Eigenschaft der von Graham erhaltenen Lösung besteht darin, dass sie auf Lackmuspapier gerinnt und einen blauen ringförmigen Flecken darauf hervorbringt, was auf den alkalischen, d. h. basischen Charakter der Thonerde in der Lösung hinweist. Ersetzt man im Dialysator das basische Chlorwasserstoffsalz durch das entsprechende essigsaure Salz, so erhält man ein Thonerdehydrosol, das auf Lackmus nicht einwirkt.

Die verschiedenen Zustände, in welchen die Thonerdehydrate auftreten und dargestellt werden, sind denen der Oxyde des Eisens und Chroms, der Molybdän- und Wolframsäure, sowie der Phosphor- und Molybdänsäure, vieler Schwefelmetalle, der Eiweissstoffe und and. analog; wir werden daher weiter unten hierauf noch öfters zurückkommen.

In Bezug auf die Thonerde als Base ist es besonders wichtig zu bemerken, dass sie nicht nur die Fähigkeit besitzt, mit anderen Basen in Verbindung zu treten, [26]) sondern dass sie auch,—jedoch nicht mit schwachen flüchtigen Säuren (wie CO^2, Cl^2O),—Salze bildet, die leicht durch Wasser zersetzt werden, namentlich beim Erwärmen; [27]) sodann bildet sie auch Doppelsalze und basische Salze, [28]) so dass sie als ein deutliches **Beispiel schwacher Basen**

---

26) Verbindungen der Thonerde mit Basen (Aluminate, vergl. Anm. 21) finden sich in der Natur, z. B.: Spinell $MgOAl^2O^3 = MgAl^2O^4$, Chrysoberyll $BeAl^2O^4$ und andere. Eine analoge Verbindung ist der Magneteisenstein $FeOFe^2O^3 = Fe^3O^4$. Es sind dies offenbar, ebenso wie die Lösungen und Legirungen, Verbindungen, welche durch eine «Aehnlichkeit» bedingt werden und den Uebergang von den sogenannten Lösungen und Gemischen zum Typus der wahren Salze bilden. Durch diese Betrachtungsweise, welche ich seit Langem durchzuführen suche, lassen sich viele chemische Beziehungen aufklären.

27) Nicht nur die essigsaure Thonerde, sondern alle anderen Thonerdesalze mit flüchtigen Säuren werden beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösungen durch das Wasser zersetzt, wobei die Säure ausgeschieden wird. Durch Auflösen von Thonerdehydrat in Salpetersäure lässt sich leicht die ausgezeichnet krystallisirende *salpetersaure Thonerde* $Al(NO^3)^3 9H^2O$ erhalten, welche bei 73° ohne Zersetzung schmilzt (Ordway), bei 100° in das basische Salz $2Al^2O^3 6HNO^3$ übergeht und bei 140° Thonerdehydrat zurücklässt, das keine Salpetersäure mehr enthält. Aber auch aus den Lösungen dieses, ebenso wie aus den Lösungen des essigsauren Salzes, kann das Thonerdehydrat ausgeschieden werden. Es muss also offenbar angenommen werden, dass in den Lösungen der salpetersauren und essigsauren Thonerde, sowie in den Lösungen ähnlicher Salze sich ein in Dissoziation befindliches Gleichgewichtssystem herstellt, welches aus dem Salze, dessen Säure und Base und aus den Verbindungen derselben mit Wasser, sowie zum Theil auch aus den Wassermolekeln selbst besteht. Durch solche Beispiele lässt sich eine deutlichere Auffassung über die Begriffe der Lösungen gewinnen, die ich im 1. Kapitel entwickelt, schon früher durchgeführt habe und gegenwärtig noch durchführe.

28) Viele Doppelsalze, namentlich der Kieselsäure, z. B. Feldspathe, Glimmer u. s. w., Kryolith und andere (Anm. 23), sowie auch basische Salze kommen in der Natur vor und entstehen leicht in zahlreichen Fällen. Von den in der Natur vor-

dienen kann. [29]) Zur Charaksteristik der Thonerde ist noch zuzufügen, dass sie ausser den Verbindungen vom Typus AlX^3, auch Verbindungen vom polymeren Typus Al^2X^6 bildet, selbst dann, wenn X ein einfaches einwerthiges Halogen z. B. Chlor darstellt. Deville und Troost zeigten (1857), dass die Dichte der Aluminiumchlorid-Dämpfe (bei etwa 400°) im Verhältniss zu Luft 9,37 beträgt, also im Verhältniss zu Wasserstoff gegen 135; folglich entspricht dem Molekulargewicht des Aluminiumchlorids [30]) die

---

kommenden basischen Salzen erwähne ich den *Alunit* oder Alaunstein (vom spezif. Gew. 2,6), der zuweilen in Krystallen, öfters aber in faserigen Massen angetroffen wird. Ein bekannter Fundort des Alunits Tolfa bei Civita Vecchia, sodann findet er sich in grossen Massen in Transkaukasien. Seiner Zusammensetzung entspricht die Formel $K^2O3Al^2O^34SO^36H^2O$ (der Löwigit enthält $9H^2O$). Durch Wasser, in dem er unlöslich ist, wird der Alunit nicht zersetzt; wenn er jedoch vorher schwach erhitzt worden war, so wird ihm durch Wasser Alaun entzogen. Künstlich erhält man den Alunit durch Erhitzen eines Gemisches von Alaun mit schwefelsaurer Thonerde in einem zugeschmolzenen Rohre auf 230°.

29) Da die kolloidalen Eigenschaften mit besonderer Schärfe gerade in solchen Oxyden zum Vorschein kommen, welche (wie das Wasser) die Eigenschaften schwacher Basen und schwacher Säuren besitzen (Al^2O^3, SiO^2, MoO^3, SnO^2 und ähnl.), so ist es wahrscheinlich, dass dieses Zusammenfallen in einem ursächlichen Zusammenhang steht, und zwar um so mehr, als auch unter den organischen Substanzen Leim, Eiweiss und ähnliche Repräsentanten der Kolloide gleichfalls die Eigenschaft besitzen, mit Basen und mit Säuren in Verbindung zu treten.

30) Nach Deville ist die Frage über die Dampfdichte des Aluminiumchlorids vielfachen Untersuchungen unterworfen worden, namentlich von Nilson und Pettersson, von Friedel und Crafts und von V. Meyer und seinen Mitarbeitern. Hierbei hat es sich allgemein heraugestellt, dass bei niederen Temperaturen (bis zu 440°) die Dichte konstant ist und auf die Molekel Al^2Cl^6 hinweist und dass bei höheren Temperaturen wahrscheinlich (was aber noch nicht mit Bestimmtheit behauptet werden kann) eine Depolymerisation eintritt und die Molekeln $AlCl^3$ entstehen. Es existiren aber noch bis jetzt Meinungsverschiedenheiten über die Dampfdichte des Aluminiumäthyls und Aluminiummethyls, indem den Molekeln des letzteren z. B. sowol die Formel $Al(CH^3)^3$ als auch $Al^2(CH^3)^6$ zugeschrieben wird. Das Interesse dieser Untersuchungen gipfelt in der Frage über die Werthigkeit des Aluminiums, wenn man von der Ansicht ausgeht (mit der der Verfasser des vorliegenden Werkes durchaus nicht einverstanden ist), dass die Elemente in ihren entsprechenden Verbindungen eine konstante und streng bestimmte Werthigkeit besitzen. Auf Grund dieser Ansicht würden die Molekeln $AlCl^3$ und $Al(CH^3)^3$ beweisen, dass Al dreiwerthig ist und dass folglich den Aluminiumverbindungen die Formen $Al(OH)^3$, AlO^3Al oder überhaupt AlX^3 zukommen. Das Vorhandensein der Molekeln Al^2Cl^6 aber würde— nach der Lehre von der Werthigkeit der Elemente — dem Begriffe der Dreiwerthigkeit des Al widersprechen, welches dann als ein vierwerthiges Element, wie der Kohlenstoff, anzusehen wäre, indem man Al^2Cl^6 dem Aethane $C^2H^6 = CH^3CH^3$ gleich setzen müsste, wobei es aber unerklärlich bliebe, warum Al nicht $AlCl^4$ und überhaupt AlX^4 bildet. In dem vorliegenden Werke führe ich eine andere Ansicht durch, nach welcher, — trotzdem das Aluminium als ein Element der III-ten Gruppe Verbindungen vom Typus AlX^3 bildet—, die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass diese Molekeln mit anderen und folglich auch mit einander in Verbindung treten, d. h. die Bildung von Al^2X^6 ist analog dem Auftreten der Molekeln einwerthiger Elemente als H^2 oder Na^2 und zweiwerthiger Elemente als Zn oder S^2 oder gar als S^6. Die Frage ob das Quecksilber in Dampfform ein- oder zweiwerthig ist oder ob es HgX

Formel Al^2Cl^6 und nicht $AlCl^3$, obgleich die Chloride des Bors, Arsens und Antimons, welche Oxyde von derselben Zusammensetzung R^2O^3 bilden, als nicht polymerisirte Molekeln BCl^3, $AsCl^3$ und $SbCl^3$ auftreten [31]). Diese Polymerisation der Form AlX^3 steht im Zusammenhange mit der Fähigkeit der Aluminiumsalze sich leicht mit anderen Salzen zu Doppelsalzen und mit dem Thonerdehydrate selbst zu basischen Salzen zu verbinden.

---

oder HgX^2 entspricht, wäre sonderbar. Offenbar ist weder das eine noch das andere der Fall. Zunächst ist in Betracht zu ziehen, dass durch die Grenzform die Fähigkeit, in Verbindungen zu treten, nicht vollständig, sondern nur in Bezug auf dieselben X erschöpft wird, denn eine Grenzverbindung kann sich immer noch mit *ganzen Molekeln* verbinden, was am besten durch die Bildung von krystallinischen Verbindungen mit Wasser, Ammoniak u. s. w. bewiesen wird. Bei einigen Körpern ist diese Fähigkeit zur Bildung weiterer Verbindungen nur wenig entwickelt (z. B. bei CCl^4), bei anderen dagegen kommt sie deutlicher zum Vorschein. AlX^3 verbindet sich mit vielen anderen Molekeln. Wenn eine Grenzform, die sich mit weiteren X nicht mehr verbindet, dennoch mit anderen ganzen Molekeln in Verbindung tritt, so wird sie natürlich in gewissen Fällen sich auch mit sich selbst verbinden können, sich also polymerisiren. Hierbei muss man sich offenbar vorstellen, dass dieselben Kräfte, welche die Bindung zwischen S^2 und Cl^2 oder zwischen C^2H^4 und Cl^2 u. s. w. bedingen, auch die Bindung zwischen gleichartigen Molekeln bedingen werden. Dieser Vorstellung nach kann man daher die Polymerisation nicht mehr als eine getrennte oder isolirte Erscheinung betrachten und die chemischen Verbindungen, welche durch die «Aehnlichkeit» bedingt werden, erhalten ein besonderes und wichtiges Interesse. Demgemäss lässt sich also in Bezug auf die Aluminiumverbindungen die Folgerung ziehen, dass sie dem Typus AlX^3 entsprechen, wie die Borverbindungen BX^3, dass aber diese Grenzformen noch weiter in Verbindung treten können zu AlX^3RZ; ein solcher Körper ist das Aluminiumchlorid: $(AlX^3)^2$. Beim Bor ist diese Fähigkeit zu weiteren Verbindungen in BCl^3 weniger entwickelt; daher erscheint auch das Borchlorid als BCl^3 und nicht als $(BCl^3)^2$. Das Aluminiumchlorid verbindet sich mit vielen anderen Chloranhydriden, (vergl. weiter unten). Polymerisation erfolgt nicht nur in dem Falle, wenn ein Körper als ungesättigt erscheint (obgleich sie hierbei wahrscheinlicher ist), sondern auch dann, wenn die Grenzform vorliegt, jedoch unter der Bedingung, dass letzterer die Fähigkeit zukommt, sich mit anderen ganzen Molekeln zu verbinden. Man kann daher den Schluss ziehen, dass das Aluminium, ebenso wie das Bor, dreiwerthig ist, wenn Li und Na einwerthig, Mg zwei- und C vierwerthig sind. Es liegt also durchaus kein Grund zu der Annahme vor, dass das Aluminium paare Verbindungen AlX^4 bilden kann, um auf diese Weise die Existenz der Molekeln Al^2Cl^6 zu beweisen. Die gleichzeitige Existenz der Molekeln Al^2Cl^6 und AlX^3. und vielleicht auch $AlCl^3$, ist als ein Hinweis darauf anzusehen, dass die Lehre, nach welcher die Werthigkeit der Elemente als eine ihrer Grundeigenschaften angesehen wird, nicht allen Anforderungen genügt (Anm. 31). Ausserdem liegen viele Gründe zu der Annahme vor, dass die empirischen Formeln AlF^3, Al^2O^3 u. s. w. das Molekulargewicht dieser Verbindungen nicht zum Ausdruck bringen, sondern dass dasselbe viel höher ist: Al^nF^{3n}, $Al^{2n}O^{3n}$.

31) Für das Gallium, das nächste Analogon des Aluminiums, zog bereits Lecoq de Boisbaudran (1880) die Folgerung, die durch alle weiteren Bestimmungen bestätigt wurde, dass bei niederen Temperaturen und erhöhtem Drucke die Molekel des Galliumchlorids aus Ga^2Cl^6 besteht und dass bei höheren Temperaturen und verringertem Drucke diese Molekel in $GaCl^3$ dissoziirt. Nach den Beobachtungen der in Anm. 30 genannten Forscher tritt das Indium als Chlorid, wie es scheint, direkt in der einfachsten Form $InCl^3$ auf, ohne dass Polymerisation erfolgt.

Die **schwefelsaure Thonerde** $Al^2(SO^4)^3$ (Aluminiumsulfat), welche man beim Behandeln von Thon oder Thonerdehydraten mit Schwefelsäure erhält, krystallisirt in der Kälte mit $27H^2O$ und erscheint bei gewöhnlicher Temperatur in fettig anzufühlenden Krystallen mit Perlmutterglanz, die $16H^2O$ enthalten [32]). Ihre Lösungen wirken wie Schwefelsäure, scheiden z. B. mit Zn Wasserstoff aus, wobei basische Salze entstehen, welche auch in der Natur angetroffen werden (Aluminit $Al^2O^3SO^39H^2O$, Alumian $Al^2O^32SO^3$ und and.) und durch Zersetzen des neutralen Salzes oder direktes Auflösen des Hydrats im neutralen Salze gewonnen werden können. Der verschiedenen Zusammensetzung dieser basischen Salze entspricht die Formel: $(Al^2O^3)^n SO^3)^m(H^2O)^q$, in der $\frac{m}{n}$ kleiner als 3 ist. Mit den Lösungen der schwefelsauren Salze der Alkalimetalle (K, Na, NH^4, Rb, Cs) bildet die neutrale schwefelsaure Thonerde leicht Doppelsalze, welche **Alaune** genannt werden. Die Krystalle des gewöhnlichen Alauns z. B. entsprechen der Zusammensetzung $KAl(SO^4)^2 12H^2O$ oder $K^2SO^4Al^2(SO^4)^3 24H^2O$. Im Ammoniumalaun (der beim Erhitzen Al^2O^3 zurücklässt) ist das Kalium durch die Ammoniumgruppe (NH^4) ersetzt. Die Alaune werden sehr häufig angewandt, weil es wol schwerlich andere so gut und leicht krystallisirende Salze gibt. Infolge des bedeutenden Unterschiedes in der Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur und beim Erwärmen kann sowol Kalium-, als auch Ammoniumalaun leicht gereinigt werden. Bei schnellem Ausfallen scheidet sich der Alaun in feinen Krystallen aus, bei langsamem dagegen, wie dies besonders in grossen Massen, z. B. in Fabriken stattfindet, bilden sich zuweilen Krystalle von mehreren Centimetern Länge. Der Natriumalaun, der sich bedeutend leichter löst und schwerer krystallisirt, lässt sich daher nicht so bequem von seinen Beimengungen trennen. In 100 Theilen Wasser lösen sich bei 0° 3 Th. bei 30° 22 Th. bei 70° 90 Th. und bei 100° 357 Th. Kaliumalaun [33]). Die Löslichkeit des Ammoniumalauns ist etwas geringer. Das spezifische Gewicht des Kaliumalauns ist = 1,74, des Ammoniumalauns = 1,63 und des Natriumalauns = 1,60. Die Alaune verlieren leicht ihr Krystallisations-

---

32) Die reine schwefelsaure Thonerde (mit $16H^2O$) ist nicht hygroskopisch. In Gegenwart von Beimengungen steigt der Wassergehalt auf $18H^2O$ und das Salz wird hygroskopisch.

33) Die gewöhnliche krystallinische Form des Alauns ist die oktaëdrische, wenn aber eine Alaunlösung einen geringen Ueberschuss an Thonerde — mehr als $2Al(OH)^3$ auf K^2SO^4 — und an Schwefelsäure nicht mehr als $3H^2SO^4$ auf $2Al(OH)^3$ enthält, so scheidet sich der sogen. *kubische Alaun* aus, dessen Krystalle eine Kombination von Würfel und Oktaëder darstellen. Der kubische Alaun wird besonders in den Färbereien geschätzt, weil er eisenfreie Lösungen gibt, denn das Eisenoxyd fällt vor der Thonerde aus, so dass bei einem Ueberschuss der letzteren kein Eisenoxyd in die Lösung geht. Früher kam der kubische Alaun ausschliesslich aus Italien, wo er aus dem Alunite gewonnen wird (vergl. Anm. 28).



wasser, der Kaliumalaun z. B. verwittert an der Luft und verliert unter dem Rezipienten der Luftpumpe $9H^2O$. Leitet man bei 100° trockene Luft über Alaun, so entweicht fast alles Wasser. An den Alaunen lässt sich, wie bereits (im 15-ten Kap.) ausgeführt wurde, deutlicher, als an irgend einem anderen Salze, das Gesetz der isomorphen Substitutionen beobachten. Alle Alaune enthalten die gleiche Menge Krystallisationswasser: $MR(SO^4)^2 12H^2O$, wo M=K, NH^4, Na und R=Al, Fe, Cr ist, erscheinen in Krystallen desselben Systems und bilden alle möglichen isomorphen Gemische. Das Aluminiumoxyd kann in den Alaunen durch die Oxyde des Eisens, Chroms, Indiums und theilweise auch durch andere ersetzt werden, das Kalium durch Natrium, Rubidium, Ammonium und Thallium und an die Stelle der Schwefelsäure können Selen- und Chromsäure treten.

Das **Chloraluminium** Al^2Cl^6 (Aluminiumchlorid) erhält man, wie auch andere ähnliche Metallchloride (z. B. $MgCl^2$), entweder direkt aus Chlor und Aluminium oder durch Erhitzen eines innigen Gemisches von amorpher wasserfreier Thonerde mit Kohle in einem trocknen Chlorstrome. Das hierbei entstehende Sublimat ist sehr flüchtig [34]) und bildet eine krystallinische, leicht schmelzende Masse, die an der Luft zerfliesst und sich in Wasser unter bedeutender Wärmeentwickelung löst. In dieser Beziehung zeigt das Aluminiumchlorid eine Analogie mit den Chloranhydriden; in seiner wässrigen Lösung erscheinen die Elemente der Salzsäure wahrscheinlich schon isolirt von dem Aluminiumhydroxyde, wenigstens zum grössten Theile. Bei überschüssiger starker Salzsäure erhält man übrigens, auch nach dem Erhitzen in einem zugeschmolzenen Rohre, beim Abkühlen Krystalle von der Zusammensetzung $AlCl^3 6H^2O$; folglich verbindet sich das Aluminiumchlorid mit Wasser und wird durch dasselbe auch zersetzt. Die Fähigkeit des Typus AlX^3, mit anderen Molekeln in Verbindung zu treten, ergibt sich aus dem Verhalten des $AlCl^3$, das sich mit vielen anderen Chloriden verbindet; aus einem Gemisch von Aluminiumchlorid mit Chlorschwefel z. B. entsteht beim Einwirken von Chlor die Verbindung $Al^2Cl^6SCl^4$ und mit Phosphorpentachlorid $AlCl^3PCl^5$. Auch mit NOCl verbindet sich Aluminiumchlorid. In alle diese Verbindungen geht aber nicht Al^2Cl^6 sondern allem Anscheine nach $AlCl^3$ ein. Dargestellt sind die Verbindungen: $AlCl^3NOCl$, $AlCl^3POCl^3$, $AlCl^3 3NH^3$, $AlCl^3KCl$ und $AlCl^3NaCl$ [35]). Die Verbindung des Chloraluminiums mit Chlornatri-

34) Das Aluminiumchlorid schmilzt bei 178° und siedet bei 183° (unter einem Druck von 755 mm., bei 168° unter 250 mm. und bei 213° unter 2278 mm.) nach Friedel und Crafts.

35) Diese Verbindungen bestätigen die in der 30-ten Anmerkung entwickelte Ansicht. Zur weiteren Bestätigung der Fähigkeit der Thonerde in komplizirte Verbindungen einzugehen will ich noch folgendes Beispiel anführen. Befeuchtet man

um, $AlNaCl^4$, ist leicht schmelzbar und an der Luft viel beständiger als das Chloraluminium selbst. Das **Aluminiumbromid**, das durch direkte Vereinigung von metallischem Aluminium mit Brom entsteht, ist dem Aluminiumchlorid vollkommen analog; es schmilzt bei 90°, verflüchtigt sich bei 270° und bildet Dämpfe, deren Dichte der Formel Al^2Br^6 entspricht. Das *Aluminiumjodid* erhält man beim Erwärmen von Jod mit gepulvertem Aluminium; durch Sauerstoff wird es leicht zersetzt, so dass seine Dämpfe im Gemisch mit diesem Gase zu Explosionen Veranlassung geben können [36]).

Thonerde mit einer Chlorcalcium-Lösung und erhitzt sie dann, so erhält man eine wasserfreie krystallinische Verbindung (in Tetraëdern), die in Säuren löslich ist und aus $(Al^2O^3)^2(CaO)^{10}CaCl^2$ besteht. Selbst Thon bildet eine ähnliche, steinharte Substanz, welche in der Praxis Anwendung finden kann.

Von den komplizirteren Thonerdeverbindungen ist zunächst das **Ultramarin** oder der **Lazurstein** zu nennen, welcher in der Nähe des Baikal-Sees natürlich vorkommt und theils in farblosen, theils in verschieden gefärbten—grünen, blauen und violetten—Krystallen auftritt. Beim Erhitzen nimmt das Ultramarin eine schöne blaue Farbe an und wird dann (analog dem Malachite) zu Schmuckgegenständen und als Farbstoff benutzt. Gegenwärtig wird das Ultramin künstlich in grossen Mengen in Fabriken dargestellt. Diese Darstellung gehört zu den wichtigen Errungenschaften der Chemie, denn es waren zahlreiche wissenschaftlichen Untersuchungen zur Aufklärung der blauen Färbung des natürlichen Ultramarins angestellt worden, deren Resultat dann die Möglichkeit der Fabrikation dieses Naturproduktes ergab. Besonders charakteristisch ist das Verhalten des Ultramarins zu Säuren, bei deren Einwirkung es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff farblos wird. Offenbar wird also die blaue Farbe des Ultramarins durch einen Gehalt an Schwefelverbindungen bedingt. Wenn Thon mit Natriumsulfat und Kohle ohne Luftzutritt erhitzt wird (wobei Schwefelnatrium entsteht), so erhält man eine weisse Masse, welche beim Erhitzen an der Luft grün wird; beim Behandeln dieser Masse mit Wasser bildet sich das sogenannte weisse Ultramarin, welches beim Erhitzen an der Luft Sauerstoff aufnimmt und blau wird. Die Ursache der Färbung schreibt man einem Gehalt an Metallsulfiden oder Polysulfiden zu; am wahrscheinlichsten ist es jedoch, dass das Ultramarin Schwefelsilicium oder dessen Sulfoxyd SiOS enthält. Jedenfalls kommt hier den Schwefelverbindungen eine wichtige Rolle zu, doch ist die Frage noch nicht genügend aufgeklärt. Dem weissen Ultramarin schreibt man die Zusammensetzung $Na^8Al^6Si^6O^{24}S$ zu. Das grüne enthält wahrscheinlich mehr Schwefel, dessen Menge im blauen Ultramarin noch grösser ist: $Na^8Al^6Si^6O^{24}S^3$. Nach Guckelberger (1882) besitzt das blaue Ultramarin wahrscheinlich eine Zusammensetzung, die zwischen $Si^{18}Al^{18}Na^{20}S^6O^{71}$ und $Si^{18}Al^{12}Na^{20}S^6O^{69}$ schwankt. Letztere Formel lässt sich auch durch: $(Al^2O^3)^6(SiO^2)^{18}(Na^2O)^{10}S^6O^5$ ausdrücken, was darauf hinweist, dass das Ultramarin nicht vollständig oxydirten Schwefel enthält.

36) Bei gewöhnlicher Temperatur wird Wasser durch Aluminium nicht zersetzt, wenn aber etwas Jod oder Jodwasserstoff mit Jod oder Aluminiumjodid mit Jod zugesetzt wird, so beginnt eine reichliche Ausscheidung von Wasserstoff. Natürlich geht in letzterem Falle die Reaktion auf Kosten der Bildung von Al^2J^6 vor sich, welches mit Wasser Thonerdehydrat und HJ bildet; die Wasserstoffentwickelung erfolgt dann infolge der Einwirkung des entstandenen Jodwasserstoffs auf Al. Das Aluminium gehört wahrscheinlich zu den Metallen, die eine grössere Affinität zum Sauerstoff, als zu den Halogenen besitzen (Kap. 11. Anm. 13).

Alle Halogenverbindungen des Aluminiums sind mit Ausnahme des **Fluoraluminiums** AlF^3 (Al^nF^{3n}) in Wasser löslich. Beim Auflösen von Thonerde in Flusssäure erhält

Das **metallische Aluminium** ist zum ersten Mal von Wöhler dargestellt worden, welcher die damals begonnene Erforschung der Kohlenstoffverbindungen bedeutend gefördert und die erste Synthese organischer Verbindungen (die des Harnstoffs, vergl. Seite 440) ausgeführt hatte. Wöhler erhielt das Aluminium im Jahre 1822 beim Einwirken von Kalium auf Aluminiumchlorid zunächst in Form eines grauen Pulvers und später (im Jahre 1845) als ein kompaktes, weisses Metall, das sich durch seine Beständigkeit an der Luft und die geringe Einwirkung auf Säuren auszeichnete. Die genauere Erforschung der Darstellungsmethoden dieses Metalles, die in Anbetracht der grossen Verbreitung des Thones höchst wünschenswerth war, wurde von Sainte Claire-Deville, dem durch seine Dissoziationslehre bekannten Forscher, im Jahre 1854 ausgeführt. Nach der von Deville ausgearbeiteten Methode, die auf der Benutzung von metallischem Natrium beruht, wird das Aluminium im Grossen gewonnen und zwar hauptsächlich zur Darstellung von Aluminiumlegirungen, da das Metall selbst nicht alle für die technische Verwendung erforderlichen Eigenschaften besitzt, die man Anfangs erwartet hatte. Salpetersäure wirkt auf Aluminium nicht ein, aber ätzende Alkalien, alkalische Substanzen und selbst Salze, z. B. feuchtes Kochsalz, Schweiss u. s. w. greifen es an, so dass aus Aluminium verfertigte Gegenstände allmählich trübe werden und ihr Aussehen ändern, infolge dessen das Aluminium nicht, wie früher vorausgesetzt wurde, die Edelmetalle ersetzen kann, von denen es sich durch seine grosse Leichtigkeit unterscheidet. Die Legirungen des Aluminiums besitzen dagegen werthvolle Eigenschaften, die vielfache Benutzung gestatten.

Die technische Darstellungsmethode des Aluminiums beruht auf der Zersetzung der oben erwähnten Verbindung des Aluminiumchlorids mit Chlornatrium durch metallisches Natrium. Man erhält diese Verbindung, indem man die Dämpfe von Aluminiumchlorid (das beim Erhitzen eines Gemisches von aus Bauxit oder Kryolith gewonnener Thonerde mit Kohle in einem trocknen Chlorstrom entsteht) über erhitztes Kochsalz leitet. Wenn die Temperatur genügend hoch ist,

---

man das Fluoraluminium (Aluminiumfluorid) zunächst in Lösung, weil dann ein Ueberschuss an Flusssäure vorhanden ist. Aus der Lösung scheiden sich beim Eindampfen Krystalle von der Zusammensetzung $Al^2F^6HFH^2O$ aus, welche gleichfalls in Wasser unlöslich sind. Sättigt man die Lösung mit einer grösseren Menge von Thonerde, so erhält man Krystalle, die der Formel $Al^2F^67H^2O$ entsprechen. Beide Verbindungen lassen beim Erhitzen unlösliches wasserfreies Fluoraluminium zurück, das in farblosen Rhomboëdern vom spezifischen Gewicht 3,1 erscheint, ausserordentlich schwer flüchtig ist und durch Wasserdämpfe in Aluminiumoxyd und Flusssäure zersetzt wird. Die saure Lösung des Fluoraluminiums enthält, wie es scheint, eine Verbindung, der auch Salze entsprechen; denn durch Zusetzen von Fluorkalium z. B. erhält man einen gallertartigen Niederschlag von AlK^3F^6. Eine analoge Verbindung ist der in der Natur vorkommende **Kryolith**, $AlNa^3F^6$, vom spezif. Gewicht 3,0.



so destillirt die Verbindung $AlNaCl^4$ direkt über und lässt sich auf diese Weise in reinem Zustande erhalten. Dieselbe wird im Gemisch mit Kochsalz und Flussspath oder Kryolith mit einem Ueberschuss von Natrium, das in kleinen Stücken zugesetzt wird, erhitzt. In den Fabriken benutzt man dazu besondere Oefen, in denen sich bei geringem Luftzutritt eine hohe Temperatur erreichen lässt. Die Zersetzung erfolgt entsprechend der Gleichung: $NaAlCl^4 + 3Na = 4NaCl + Al$. Weder Kohle, noch Zink wirken auf die Sauerstoffverbindungen des Aluminiums ein, selbst Natrium und Kalium bleiben ohne Einwirkung auf Thonerde [37]).

Das Aluminium besitzt die weisse Farbe des Zinns, d. h. es zeigt im Vergleich mit Silber einen etwas grauen Ton, sein Glanz erinnert an den matten Glanz des Zinns; aber im Vergleich mit Zinn und reinem Silber ist das Aluminium ein sehr hartes Metall. Seine Dichte beträgt 2,67, d. h. es ist fast 4 mal leichter als Silber. Es schmilzt bei beginnender Rothglühhitze (600°) ohne sich hierbei zu oxydiren, so dass es leicht in Formen gegossen werden und auf solche Weise in grossen Massen dargestellt werden kann. An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; in kompakten Stücken kann es durch Erhitzen nur höchst schwierig zum Brennen gebracht werden; in dünnen Platten aber, zu denen es ausgehämmert werden kann, oder als feiner Draht verbrennt es unter Entwickelung eines starken, weissen Lichtes, da es ein unschmelzbares und nicht flüchtiges Oxyd bildet. Das metallische Aluminium ist in der Glühhitze der Oefen nicht flüchtig. Schwache Schwefelsäure wirkt auf Aluminium nicht ein, starke dagegen löst es, namentlich beim Erwärmen. In Salpetersäure, sowol in starker, als auch in verdünnter ist das Aluminium unlöslich. Ausserordentlich leicht löst es sich aber in Salzsäure, sowie in Kali- und Natronlauge; hierbei scheidet sich Wasserstoff aus.

Das Aluminium bildet mit verschiedenen Metallen leicht Legirungen, von denen die mit Kupfer gebildete unter dem Namen **Aluminiumbronze** technisch verwandt wird. Diese Legirung erhält man durch Einbringen von 12 oder 11 Gewichtsprocenten metallischen

---

37) Die erste Fabrik zur Gewinnung von Aluminium wurde in Salindres in der Nähe von Alais (Départ. Gard) im Süden Frankreichs errichtet. Gegenwärtig wird das Aluminium in bedeutenden Mengen in England dargestellt. Es sind bereits zahlreiche Methoden zur Darstellung des Aluminiums und seiner Legirungen mit Kupfer und Eisen aus Kryolith und Thon, namentlich unter Anwendung des galvanischen Stromes versucht worden; indessen erweist sich noch bis jetzt die von Deville angegebene Methode als die vortheilhafteste. Dass Aluminiumlegirungen mit der Zeit die ausgedehnteste Anwendung finden werden, unterliegt keinem Zweifel, und die Fabrikation dieses Metalls muss daher an Ausdehnung gewinnen; dennoch ist schwer anzunehmen, dass das Aluminium so billig werden sollte, um Eisen, Kupfer, Zink und andere Metalle, mit denen es Legirungen bildet, ersetzen zu können.

Aluminiums in geschmolzenes und bis auf Weissgluth erhitztes Kupfer. Hierbei findet eine so bedeutende Wärmeentwickelung statt, dass die Hitze bis zu heller Weissgluth steigt. Die Aluminiumbronze, deren Zusammensetzung beinahe der Formel $AlCu^3$ entspricht, bildet eine vollständig homogene Masse, besonders wenn ganz reines Kupfer dazu verwandt wird. Sie füllt beim Giessen die kleinsten Vertiefungen der Formen aus und zeichnet sich durch ihre ausserordentliche Biegsamkeit und Zähigkeit aus, infolge dessen die daraus gegossenen Gegenstände geschmiedet, ausgezogen werden können u. s. w.; gleichzeitig ist diese Legirung aber auch feinkörnig und ausserordentlich hart, so dass sie sich gut poliren lässt; von besonderer Wichtigkeit ist es, dass die polirten Flächen an der Luft sich kaum verändern und den Glanz und die Farbe von Goldlegirungen besitzen. Aus der Aluminiumbronze werden daher verschiedene Gegenstände zum praktischen Gebrauch verfertigt — Löffel, Gabeln, Messer, Uhren, Gefässe, Verzierungen u. s. w. Nicht minder wichtig ist, dass schon der Zusatz eines Tausendstel Aluminium zu Stahl einen vollkommen homogenen (keine Höhlungen enthaltenden) Stahlguss bedingt, was durch keine anderen Mittel zu erreichen ist; die Güte des Stahles erleidet durch die Aluminiumbeimengung nicht die geringste Einbusse, im Gegentheil, sie gewinnt sogar. In reinem Zustande wird das Aluminum nur dann angewandt, wenn ein hartes und relativ *leichtes* Metall erforderlich ist, z. B. zu Fernrohren und verschiedenen physikalischen Apparaten.

Wie nach dem periodischen System der Elemente dem Magnesium in der II-ten Gruppe die analogen Elemente Zn, Cd und Hg entsprechen, so befinden sich in der III-ten Gruppe, zu der das Aluminium gehört, die dem letzteren entsprechenden Analoga: **Gallium, Indium** und **Thallium.** Diese drei Elemente finden sich in der Natur so selten und in so geringen Mengen, dass ihre Entdeckung nur mittelst spektroskopischer Untersuchungen möglich war. Dies weist schon auf ihre theilweise Flüchtigkeit hin, die nach der Eigenschaft ihrer nächsten Nachbarn Zn, Cd und Hg auch a priori zu erwarten war. Sowie bei diesen letztern, so nimmt auch beim Ga, In und Tl die Dichte der Metalle, die Zersetzbarkeit ihrer Verbindungen u. s. w. in dem Maasse zu, wie das Atomgewicht grösser wird. Jedoch trifft man hier eine Eigenthümlichkeit, die der II-ten Gruppe abgeht, in welcher mit der Zunahme des Atomgewichts von Mg zu Cd und Hg die Metalle einen immer niedrigeren Schmelzpunkt aufweisen — das Quecksilber ist sogar eine Flüssigkeit. In der III-ten Gruppe verhält es sich anders. Um dies zu verstehen, muss man die Elemente der weiteren Gruppen der unpaaren Reihen in Betracht ziehen, z. B. die der V-ten — P, As, Sb oder der VI-ten — S, Se, Te,

sowie auch der VII-ten Gruppe — Cl, Br, J. In allen diesen Gruppen wird mit der Zunahme des Atomgewichts die Schmelzbarkeit geringer, d. h. die einfachen Körper mit hohem Atomgewichte schmelzen schwerer, als die geringeres Atomgewicht besitzenden. Die Repräsentanten der unpaaren Reihen der III-ten Gruppe: Al, Ga, In, Tl, die den Uebergang von der II-ten Gruppe zu den folgenden bilden, zeigen gleichsam ein intermediäres Verhalten. Das am leichtesten schmelzende Metall dieser Gruppe ist Ga, das schon durch die Wärme der Hand zum Schmelzen gebracht wird [38]). Indium und Thallium, vom Aluminium schon ganz abgesehen, schmelzen bei bedeutend höheren Temperaturen.

Nach dem Zink (in der II-ten Gruppe) vom Atomgewicht 65 muss man in der III-ten Gruppe ein Element vom Atomgewichte 69 (ungefähr) erwarten, welches analog dem Aluminium—Verbindungen von der Zusammensetzung R^2O^3, RCl^3, $R^2(SO^4)^3$ u. s. w. bildet. Das Oxyd dieses Elementes muss sich leichter reduziren lassen als die Thonerde, da ZnO leichter als MgO reduzirt wird. Das Oxyd R^2O^3 muss ebenso wie die Thonerde schwache, aber dennoch deutlich basische Eigenschaften besitzen. Dem aus seinen Verbindungen reduzirten Metalle muss ein grösseres Atomvolum als dem Zinke zukommen, da in der 5-ten Reihe vom Zn zum Br das Atomvolum zunimmt. Da das Volum des Zn = 9,2 und des As = 18 ist, so muss unser Metall ein Atomvolum von etwa 12 besitzen. Dasselbe folgt auch aus der Stellung des Metalles in der III-ten Gruppe zwischen Al und In, denn das Volum des Al ist = 11 und das des In = 14. Nimmt man das fragliche Atomvolum zu 11,5 an, so wird bei dem Atomgewicht von etwa 69 die Dichte unseres Metalles sich 5,9 nähern. Die grössere Flüchtigkeit des Zn im Vergleich zum Mg lässt sodann voraussetzen, dass das fragliche Metall flüchtiger als Al sein muss, infolge dessen zu erwarten ist, dass es mittelst der Spektratanalyse entdeckt werden kann u. s. w.

Die eben angeführten Eigenschaften schrieb ich im Jahre 1871 dem Analogon des Aluminiums zu, das ich damals zunächst **Ekaaluminium** nannte (vergl. Kap. 15). Im Jahre 1875 entdeckte Lecoq de Boisbaudran, der sich viel mit spektroskopischen Untersuchungen beschäftigte, in der pyrenäischen Zinkblende von Pierrefitte ein neues Metall, dessen Eigenheiten und Unterschiede von

38) Dasselbe sehen wir in der IV-ten Gruppe in den unpaaren Reihen, denn das Zinn schmilzt leichter als die anderen dahin gehörenden Elemente. Wie vom Zinn aus im System nach beiden Seiten hin die Schmelztemperatur steigt (Si ist sehr schwer schmelzbar, Ge schmilzt bei 900°, Sn bei 230° und Pb bei 326°), so steigt sie auch in der III-ten Gruppe, wenn man vom Ga ausgeht, denn In schmilzt bei 176°, höher als Ga, aber leichter als Tl (bei 294°) und auch Al schmilzt schwerer als Ga.



Zink, Kadmium, Indium und anderen Begleitern des Zinkes er mit Hilfe der Spektralanalyse feststellte. Er isolirte sodann einige Centigramme des Metalls und beschrieb nur wenige Reaktionen desselben, z. B. die Fällbarkeit des neuen Oxyds aus seinen Salzen durch kohlensaures Baryum (welches bekanntlich auch Thonerde fällt). Lecoq de Boisbaudran nannte das neu entdeckte Metall **Gallium**. Da die Eigenschaften, die er beim Gallium beobachtet hatte, auch dem Ekaaluminium zukommen mussten, so wies ich auf diesen Umstand in den Memoiren der Französischen Akademie der Wissenschaften hin. Alle weiteren Beobachtungen Lecoq de Boisbaudran's bestätigten die Identität der Eigenschaften des Galliums mit denen, die ich dem Ekaaluminium zugeschrieben hatte. Zunächst wurde der Ammonium-Galliumalaun dargestellt und als ein schwer ins Gewicht fallender Beweis stellte es sich heraus, dass die Dichte des Galliums, die Anfangs zu 4,7 bestimmt worden war, nachdem das Metall sorgfältig vom Natrium gereinigt war (das zur Reduktion gedient hatte), gerade dem Werthe 5,9 entsprach, der dem Analogon des Aluminiums — dem Ekaaluminium zukommen musste. Am allerwichtigsten war es aber, dass die Bestimmung der spezifischen Wärme (0,08) die Richtigkeit der erwarteten Werthe für das Aequivalent (23,3) und das Atomgewicht (69,8) bestätigte. Hierdurch wurde zugleich die Allgemeinheit und Anwendbarkeit des periodischen Systems der Elemente bestätigt. Es ist zu bemerken, dass vor Aufstellung desselben keine Mittel vorhanden waren, die es ermöglicht hätten, Eigenschaften voraus zu sagen oder die Existenz noch nicht entdeckter Elemente zu prognostiziren [39]).

Bedeutend vollständiger als das Gallium ist das Element der Aluminiumgruppe untersucht, welches dem Kadmium folgt und im periodischen System der Elemente die Stellung III—7 einnimmt, d. h. sich in der III-ten Gruppe und in der 7-ten Reihe befindet. Es ist dies das **Indium**, welches in geringen Mengen gleichfalls in einigen Zinkerzen vorkommt und welches im Jahre 1863 von Reich und Richter in Freiberg bei der spektroskopischen Untersuchung dortiger Zinkblenden aufgefunden wurde (genauer ist es von Winkler untersucht worden). Den Namen erhielt es von seiner

39) Das Spektrum des Galliums wird durch eine helle violette Linie charakterisirt, deren Wellenlänge 417 Millionstel Millimeter beträgt Aus einer Lösung, die ein Gemisch der verschiedenen Metalle der Blende enthält, lässt sich das Gallium auf Grund dessen abscheiden, dass es beim Einwirken von kohlensaurem Natrium in den ersten Portionen ausfällt, dass es ein schwefelsaures Salz bildet. das beim Kochen der Lösung leicht in ein basisches Salz übergeht, und dass es durch den galvanischen Strom als Metall ausgefällt wird. Das Gallium schmilzt bei + 30° und bleibt, nachdem es geschmolzen, lange flüssig. Es oxydirt sich schwer, scheidet mit HCl und KHO Wasserstoff aus und bildet, da es eine schwache Base ist (wie Thonerde, Indiumoxyd), leicht basische Salze; das Galliumhydroxyd löst sich in Kalilauge und (wie die Thonerde) in geringen Mengen auch in Ammoniak.



Eigenschaft, der Gasflamme eine blaue Färbung zu ertheilen und von den indigoblauen Linien, durch welche das Spektrum seiner Verbindungen charakterisirt ist. Das Aequivalent des Indiums beträgt 37,7 und wenn man ihm als Analogon des Aluminiums ein Oxyd von der Zusammensetzung In^2O^3 zuschreibt, so ist sein Atomgewicht = 3.37,7 = 113,1 oder etwa 113, d. h. es nähert sich seinem Atomgewicht nach dem Kadmium, Cd = 112, ebenso, wie das Al dem Mg. Nimmt man für das Indiumoxyd die Formel In^2O^3 (In = 113) an, so entsprechen alle Eigenschaften des Indiums seiner Stellung im System (vergl. Kap. 15). Das Atomgewicht In = 113 wird durch die spezifische Wärme des Metalls bestätigt, die gleich 0,057 (nach Bunsen) und 0,055 (nach meinen Bestimmungen) ist, denn das Produkt von 113 mit 0,56 ist = 6,3, wie auch bei den anderen Metallen [40]).

Unter den Analogen des Mg befindet sich in der II-ten Gruppe ein schweres Metall, das sich leichter reduziren lässt und zwei Oxydationsstufen bildet, — nämlich das Quecksilber. Diesem entsprechend muss auch unter den Analogen des Al in der III-ten Gruppe ein schwereres, leichter reduzirbares und zwei Oxydationsstufen bildendes Element von einem höheren Atomgewicht als 200 erwartet werden. Ein solches Element ist das **Thallium**, welches ausser der höheren, wenig beständigen Form Tl^2O^3 oder TlX^3 noch eine niedere TlX bildet, analog den beiden Formen des Quecksilbers HgX^2 und HgX. In der Oxydform Tl^2O^3 erscheint das Thallium als eine wenig energische Base, wie dies nach der Analogie mit Al^2O^3, Ga^2O^3 und In^2O^3 auch voraus zu sehen war; als Thalliumoxydul Tl^2O besitzt es dagegen scharf entwickelte basische Eigenschaften, was sich nach den Eigenschaften der Formen R^2O gleichfalls voraus sehen lässt (Kap. 15). Das Thallium ist im Jahre 1861 von Crookes und Lamy in einigen Schwefelkiesen entdeckt

---

40) Dieses Atomgewicht (113) wird auch durch die von Nilson und Pettersson bestimmte Dampfdichte des $InCl^3$ bestätigt (vergl. Anm. 31).

Die Trennung des Indiums vom Zink und Kadmium, mit denen es immer zusammen vorkommt, beruht darauf, dass das Indiumhydroxyd in Ammoniak unlöslich ist, dass aus den Lösungen von Indiumsalzen durch Zink das Indium ausgeschieden wird (infolge dessen das Indium von Säuren nach dem Zinke gelöst wird) und dass H^2S selbst aus sauren Lösungen Schwefelindium fällt. Das metallische Indium besitzt eine graue Farbe und das spezifische Gewicht 7,42; es schmilzt bei 176°, oxydirt sich an der Luft nicht, geht aber beim Erhitzen zunächst in das schwarze Suboxyd In^4O^3 über, worauf es verdampft und das braune Oxyd In^2O^3 bildet, dessen Salze InX^3 auch beim direkten Einwirken von metallischem Indium auf Säuren unter Entwickelung von Wasserstoff entstehen. Aetzende Alkalien wirken auf das Indium nicht ein; es besitzt also nicht die Fähigkeit des Aluminiums mit Alkalien Verbindungen zu bilden. KHO und NaHO scheiden übrigens aus den Lösungen von Indiumsalzen einen farblosen Niederschlag von Indiumhydroxyd aus, welches in einem Ueberschuss des Alkalis ebenso löslich ist, wie die Hydroxyde des Aluminiums und Zinks. Die Indiumsalze krystallisiren nicht.

worden. Beim Verbrennen solcher Kiese zur Darstellung von Schwefelsäure entstehen, ausser dem Schwefligsäuregase, noch Dämpfe verschiedener Substanzen, welche Schwefel und Selen enthalten und sich in grösserer oder geringerer Menge in den kälteren Röhren und Kammern verdichten und als Schlamm absetzen, während die Gase weiter geleitet werden. Als nach Entdeckung der Spektralanalyse (1860) die verschiedensten Substanzen spektroskopischen Untersuchungen unterworfen wurden, so erwies es sich, dass dieser sogen. Schlamm der Schwefelsäurefabriken ein Element enthält, dessen Spektrum sich durch eine scharf hervortretende grüne Linie (Wellenlänge 535 Millionenstel Millimeter) charakterisirt. Diese Linie entsprach keinem der bekannten Elemente und bei weiterem Nachforschen wurde festgestellt, dass sie dem Spektrum des Thalliums angehört [41]).

---

41) Das Thallium ist ferner in einigen Glimmern und in dem seltenen Minerale Crookesit, das Pb, Ag, Tl und Se enthält, aufgefunden worden. Die Trennung beruht darauf, dass das Thallium in Gegenwart von Säuren Oxydulverbindungen TlX bildet, von denen TlCl und Tl^2SO^4 wenig löslich sind. H^2S fällt aus den Lösungen von Thalliumsalzen einen schwarzen Niederschlag von Tl^2S, der in überschüssiger Säure löslich, aber in Schwefelammon unlöslich ist.

Das Thalliumhydroxydul TlOH erhält man am besten, indem man das in Wasser schwer lösliche schwefelsaure Thallium durch die erforderliche Menge von Aetzbaryt zersetzt. Man erhält dann $BaSO^4$ im Niederschlage und TlOH in Lösung. Die Löslichkeit des Thalliumhydroxyduls ist die wichtigste Eigenheit des Thalliums. Das Thalliumoxydul bildet eine Reihe von Salzen vom Typus TlX, welche an die der Alkalimetalle erinnern. Die Thalliumsalze TlX sind farblos, durch ätzende Alkalien und Ammoniak werden sie nicht gefällt, aber kohlensaures Ammonium ruft einen Niederschlag hervor, da Tl^2CO^3 in Wasser schwer löslich ist. Durch Platinchlorid erhält man einen Niederschlag von $PtTl^2Cl^6$, der ganz analog dem Kaliumchloroplatinate ist. Dieses Verhalten, sowie auch der Isomorphismus der Thalliumsalze mit denen des Kaliums, weist wieder darauf hin, wie wichtig die Verbindungsform zur Bestimmung des Charakters einer bestimmten Reihe von Verbindungen ist. Obgleich das Thallium ein grösseres Atomgewicht und eine grössere Dichte, dabei aber ein geringeres Atomvolum, als das Kalium besitzt, so ist dennoch das Thalliumoxydul in sehr vielen Beziehungen dem Kaliumoxyd ähnlich, denn beide Oxyde bilden Verbindungen von ein und derselben Form R^2O und RX. Zu bemerken ist noch, dass das Fluorthallium TlF, ebenso wie $SiTl^2F^6$, sich leicht in Wasser löst, während TlCN schwer löslich ist. Dieses weist zugleich mit der geringen Löslichkeit von TlCl und Tl^2SO^4 auf die Aehnlichkeit der Salze des Thalliums TlX mit denen des Silbers hin.

In der höheren Oxydationsform, in dem *Thalliumoxyde* Tl^2O^3 ist das Thallium dreiwerthig, d. h. es bildet Verbindungen vom Typus TlX^3. Thalliumhydroxyd TlO(OH) entsteht beim Einwirken von Wasserstoffhyperoxyd auf das Oxydul, sowie auch beim Versetzen einer $TlCl^3$-Lösung mit Ammoniak; es bildet ein braunes, in Wasser unlösliches Pulver, das sich leicht in Säuren zu Salzen vom Typus TlX^3 löst. *Thalliumtrichlorid* $TlCl^3$, das man durch vorsichtiges Erwärmen des Metalls in einem Chlorstrome erhält, bildet eine weisse, leicht schmelzbare Masse, die sich in Wasser löst und beim Erhitzen $^2/_3$ ihres Chlors ausscheidet. Aus seiner Lösung in Wasser scheidet sich das Chlorid als ein farbloses, krystallinisches Salz aus, das eine Molekel Wasser enthält. Das Thalliumtrichlorid lässt sich, wie alle

Aus den Lösungen von Thalliumsalzen scheidet sich beim Einwirken des galvanischen Stromes das Metall in Form eines schweren Pulvers aus. Das Thallium zeigt eine dem Zinn ähnliche graue Farbe, ist weich wie Natrium, glänzend und besitzt das spezifische Gewicht 11,8; es schmilzt bei 290° und destillirt bei starkem Erhitzen über. Wird es etwas über seine Schmelztemperatur erhitzt, so verwandelt es sich in das in Wasser unlösliche höhere Oxyd Tl^2O^3, welches ein dunkles Pulver bildet, dem aber meist auch das schwarze niedere Oxyd Tl^2O beigemengt ist. Letzteres — das **Thalliumoxydul** löst sich in Wasser und in Alkohol; die Lösung besitzt eine scharf ausgeprägte alkalische Reaktion. Man erhält das Thalliumoxydul leicht durch Erhitzen seines Hydrats TlHO unter Ausschluss von Luft (denn bei Luftzutritt geht das Oxydul theilweise in das Oxyd über); es schmilzt bei 300°. Das **Thalliumhydroxydul** TlOH krystallisirt aus seinen Lösungen mit einem Gehalt von einer Molekel Krystallisationswasser in gelben Prismen, die sich sehr leicht in Wasser lösen; es entsteht aus metallischem Thallium, welches in Gegenwart von Wasser an der Luft Sauerstoff anzieht und in das Hydroxydul übergeht. Wasser wird durch das Thallium nicht zersetzt. Die Gesammtheit aller chemischen und physikalischen Eigenschaften des Thalliums, seine beiden Oxydationsstufen und die diesen entsprechenden Salze finden ihren Ausdruck in der Stellung, die das Thallium seinem Atomgewichte nach, Tl = 204 zwischen dem Quecksilber Hg = 200 und Blei Pb = 206 einnimmt.

Ausser Gallium, Indium und Thallium, welche zu unpaaren Reihen gehören, müssen in der III-ten Gruppe auch in den paaren Reihen Elemente vorhanden sein, die dem Ca, Sr und Ba in der II-ten Gruppe entsprechen. Die Oxyde R^2O^3 dieser Elemente müssen stärkere Basen als die Thonerde sein, denn Ca, Sr, Ba bilden energischere Basen, als Mg, Zn, Cd. Als solche Elemente erscheinen das **Yttrium** und **Ytterbium**, welche nach ihrem Vorkommen im seltenen schwedischen Minerale Gadolinit Gadolinitmetalle genannt werden. Zu diesen gehört auch das zwischen den beiden genannte Metallen stehende **Lanthan**, das im Minerale Cerit zugleich mit **Cer** und **Didym** vorkommt und daher auch zu den Ceritmetallen gerechnet wird. Alle diese Metalle und noch einige andere gleichzeitig vorkommende bilden basische Oxyde von der Zusammensetzung R^2O^3, welche früher durch die Formel RO ausgedrückt wurde. Nach dem periodischen System mussten diese Elemente jedoch in die III-te und IV-te Gruppe gebracht werden, was dann auch durch die Bestim-

---

Oxydsalze des Thalliums, durch solche Reduktionsmittel wie SO^2, Zn und and. leicht in das Salz der niederen Oxydationsstufe, d. h. in die Oxydulverbindung überführen. Bekannt sind ausserdem die Salze: $Tl^2(SO^4)^3 7H^2O$, $Tl(NO^3)^3 4H^2O$ und andere, welche alle durch Wasser zersetzt werden, was analog dem Verhalten der Salze vieler schwacher Basen, z. B. der Thonerde ist.



mung der spezifischen Wärme gerechtfertigt wurde [42]). Von besonderer Wichtigkeit war es aber, dass Nilson und Cleve im Jahre 1879 bei ihren Untersuchungen der Gadolinitmetalle unter diesen ein neues seltenes Element, das **Scandium** entdeckten, welches seinem Atomgewichte, Sc = 44, und allen seinen Eigenschaften nach vollkommen dem auf Grund des periodischen Systems vorausgesagten **Ekabor** entsprach, dessen Eigenschaften unter der Annahme, dass die Cerit- und Gadolinitmetalle Oxyde von der Form R^2O^3 bilden, bestimmt worden waren [43]).

---

42) Die spezifische Wärme des Cers, die von mir (1870) bestimmt und dann von Hillebrand bestätigt wurde, erwies sich in Uebereinstimmung mit dem Atomgewicht, nach welchem den beiden Oxyden die Zusammensetzung Ce^2O^3 und CeO^2 zugeschrieben werden musste. Hillebrand erhielt ausserdem mit Hilfe des galvanischen Stromes das metallische Lanthan und Didym und bestimmte, dass die spezifische Wärme dieser Metalle sich 0,04, der spezifischen Wärme des Cers, nähere, wodurch die auf Grund des periodischen Gesetzes gemachte Annahme, dass das Atomgewicht dieser beiden Metalle dem des Cers nahe kommt, eine Rechtfertigung erhielt. Bis zum Jahre 1870 schrieb man auch dem Yttriumoxyd die Formel RO zu. Nachdem ich das Aequivalent des Yttriumoxyds von Neuem bestimmt und es (im Verhältniss zu Wasser) = 74,6 gefunden hatte, schrieb ich demselben die Zusammensetzung Y^2O^3 zu, weil es dadurch in das periodische System eingereicht werden konnte. Bei Annahme dieses Aequivalentes muss das Oxyd aus 58,6 Th. Yttrium und 16 Th. Sauerstoff bestehen, folglich ein Gewichtstheil Wasserstoff durch 29,3 Th. Yttrium ersetzt werden. Als ein zweiwerthiges Element lässt sich das Yttrium, dessen Atomgewicht dann 58,6 (und dessen Oxyd RO) sein muss, in die II-te Gruppe des Systems nicht einreihen. Wenn es dagegen für dreiwerthig angesehen wird, d. h. wenn dem Oxyd die Formel R^2O^3 und den Salzen RX^3 zugeschrieben wird, so kann es (Y = 88) die unbesetzte Stelle in der III-ten Gruppe und der 6-ten Reihe, nach dem Rb und Sr einnehmen. Die vorgeschlagenen Aenderungen in den Atomgewichten der Cerit- und Gadolinitmetalle wurden darauf von Cleve und anderen Forschern angenommen, welche auch den Oxyden aller dieser neu entdeckten Metalle die Zusammensetzung R^2O^3 zuschrieben. Einige dieser Metalle (z. B. Holmium, Thulium, Samarium und andere) lassen sich bis jetzt in das periodische System noch nicht einreihen, da man sie nicht in reinem Zustande erhalten hat. Dasselbe muss auch von dem **Russium** gesagt werden, einem neuen Metall, das zugleich mit Thorium im Monazit enthalten sein soll und von Chrustschow im Jahre 1889 entdeckt wurde.

43) Für das Ekabor z. B. stellte ich im Jahre 1871 (in Liebig's Annalen Supplement VIII. 198) auf Grund des periodischen Systems das Atomgewicht von 44 auf und Nilson bestimmte 1888, dass dem Scandium, d. h dem Ekabor, das Atomgewicht Sc = 44,03 zukommt. Ferner war erwartet worden, dass das Oxyd des Ekabors ein spezifisches Gewicht von 8,5 besitzen und eine deutliche, wenn auch schwache, farblose Salze bildende Base sein würde, was sich gleichfalls beim Scandiumoxyd bestätigte. Bei ihrer Beschreibung des Scandiums gaben Nilson und Cleve zu, dass das besondere Interesse dieses Metalles in seiner Identität mit dem vorausgesagten Ekabor bestehe. Diese richtige Prognose konnte aber erst aufgestellt werden, nachdem die erforderlichen Aenderungen in den Atomgewichten der Cerit- und Gadolinitmetallen angenommen waren. In meinen ersten Abhandlungen in den Bulletins der St. Petersburger Akademie der Wissenschaften (B. VIII. 1870) und in Liebig's Annalen (l. c. pag. 168) bestand ich gerade auf der Nothwendigkeit der Aenderungen in den angenommenen Atomgewichten von Ce, La,

Die Kürze des vorliegenden Werkes und die grosse Seltenheit der erwähnten Elemente erlauben es mir die Beschreibung der-

---

Di und Y. Cleve, Höglund, Hillebrand, Norton und namentlich Brauner, denen gegenwärtig auch alle Anderen gefolgt sind, nahmen die vorgeschlagenen Aenderungen an, bestätigten die von mir bestimmte spezifische Wärme des Cers und brachten weitere Beweise zu Gunsten der abgeänderten Atomgewichte. Von besonderer Wichtigkeit war die Erforschung der Fluorverbindungen, denn da das Cer zu der IV-ten Gruppe gerechnet wurde, so musste seinem höheren Oxyde die Zusammensetzung CeO^2 und dessen Verbindungen CeX^4 und dem niederen Oxyde Ce^2O^3 oder CeX^3 zugeschrieben werden. Der höheren Form entsprechend erhielt nun Brauner die Fluorverbindung CeF^4H^2O und das krystallinische Doppelsalz $3KF2CeF^42H^2O$ und zwar ohne einen Gehalt an niederen Verbindungen, CeX^3, welche gewöhnlich den der Form CeX^4 entsprechenden Salze beigemengt sind. Obgleich das Cer und Didym nicht zu der III-ten Gruppe gehören, die an dieser Stelle beschrieben wird, so erwähne ich ihrer hier der Bequemlichkeit der Darlegung wegen, da alle Cerit- und Gadolinitmetalle viel Gemeinschaftliches besitzen. In der Natur kommen diese Metalle nur selten, aber immer zusammen vor, sie lassen sich nur schwer von einander trennen. Sie erlangten ein Interesse, als ihre Untersuchung in den 70-er Jahren von: Marignac, Delafontaine, Soret, Lecoq de Boisbaudran, Brauner, Cleve und Nilson, deren Schülern in Upsala und Anderen in Angriff genommen wurde.

Die Cerit- und Gadolinitmetalle finden sich in Schweden, Amerika, im Uralgebirge, am Baikalsee in Sibirien, in einigen seltenen kieselerdehaltigen Mineralien: dem Cerit, Gadolinit und Orthit, sodann in den noch selteneren Mineralien, welche die Titan-, Niob- und Tantalsäure bilden: im norwegischen und amerikanischen Euxenit, im uralschen, amerikanischen und norwegischen Samarskit und endlich in wenigen höchst seltenen Fluoriden und phosphorsauren Mineralien. Der Mangel an Ausgangsmaterial, sowie die Schwierigkeit der Trennung der Oxyde von einander bedingen es hauptsächlich, dass diese Metalle noch so unvollständig erforscht sind. Der Cerit, der unter diesen seltenen Mineralien noch der am meisten zugängliche ist, enthält mehr als die Hälfte Ceroxyd, dann Lanthan (von 4 pCt. an) und Didym. Durch konzentrirte Schwefelsäure wird der gepulverte Cerit zersetzt und man erhält schwefelsaure Salze, die alle in Wasser löslich sind. In derselben Weise werden auch die anderen eben angeführten Mineralien zersetzt. Aus der schwefelsauren Lösung fällt freie Oxalsäure die in Wasser und schwachen Säuren unlöslichen oxalsauren Salze aller Cerit- und Gadolinitmetalle. Durch Erhitzen dieser Salze erhält man dann die Oxyde. Das gewöhnliche Oxyd des Cers Ce^2O^3 (Cersesquioxyd) geht beim Glühen an der Luft in das höhere Oxyd CeO^2 (Cerdioxyd) über, welches eine so schwache Base ist, dass seine Salze schon durch Wasser zersetzt werden und in schwacher Salpetersäure unlöslich sind. Daher lässt sich durch wiederholtes Glühen und Wiederauflösen alles Ceroxyd abscheiden. Die weitere Trennung beruht *hauptsächlich* auf folgenden vier Methoden, welche von vielen Forschern angewandt werden.

A) Die Lösung des Gemisches der schwefelsauren Salze behandelt man mit einem Ueberschuss von festem schwefelsaurem Kalium. Hierbei entstehen Doppelsalze von der Zusammensetzung $Ce^2(SO^4)^3\ 3K^2SO^4$ und die Gadolinitmetalle — Y, Yb, Er—bleiben in Lösung, da ihre Doppelsalze in K^2SO^4-Lösung löslich sind, während die Ceritmetalle—Ce, La, Di—gefällt werden, da ihre Doppelsalze in einer gesättigten Lösung von K^2SO^4 sich nicht lösen. Nach Marignac ist diese gewöhnliche Trennungsmethode ungenügend, weil eine bedeutende Menge von Di und anderen Metallen dennoch in Lösung geht, wenn sie im Gemisch vorhanden sind, obgleich sie isolirt in K^2SO^4-Lösung unlöslich sind. Erbium und Terbium z. B. erhält man sowol in der Lösung, als auch im Niederschlage. Zu den in K^2SO^4-Lösung löslichen rechnet man die Salze des: Be, Y, Er, Yb und zu den unlöslichen

selben zu umgehen, um so mehr, als das periodische System die Möglichkeit gewährt viele Eigenschaften dieser Elemente vorauszusehen und ihre Anwendung in der Praxis in Anbetracht der

---

die des: Sc, Ce, La, Di, Th. Die Zusammensetzung des unlöslichen Scandiumsalzes z. B. ist: $Sc^2(SO^4)^3\ 3K^2SO^4$.

B) Die durch Glühen der oxalsauren Salze erhaltenen Oxyde löst man in Salpetersäure, dampft dieselbe vollständig ein und schmilzt den Rückstand. (Die salpetersauren Salze der Ceritmetalle bilden leicht Doppelsalze mit den Alkalimetallen, von denen einige, z. B. das salpetersaure Ammonium-Lanthan, ausgezeichnet krystallisiren und daher zur Trennung benutzt werden könnten, was jedoch noch zu untersuchen ist). Alle salpetersauren Salze zersetzen sich beim Erhitzen; sehr leicht unterliegen dieser Zersetzung z. B. die Salze des Al, Fe u. s. w. Auch die salpetersauren Salze der Gadolinit- und Ceritmetalle zersetzen sich leicht (jedoch schwerer als die zuletzt genannten), aber in verschiedenem Grade und in einer gewissen Reihenfolge, so dass man durch rechtzeitiges Unterbrechen des Erhitzens eines der Salze allein zersetzen kann, während die anderen unzersetzt bleiben oder in unlösliche basische Salze übergehen. Diese Manipulation musste ebenso wie die vorhergehende und die beiden noch zu beschreibenden gegen 70 mal wiederholt werden, um ein nur einigermaassen konstantes Produkt mit gleich bleibenden Eigenschaften zu erhalten, d. h. ein Produkt, das sowol vor, als auch nach dem Erhitzen ein und dasselbe Oxyd darstellte. Diese von Berlin angegebene und von Bunsen ausgearbeitete Methode ergab in den Händen von Marignac und Nilson zufriedenstellende Resultate, namentlich zur Isolirung des Ytterbiums und Scandiums aus den Gadolinitmetallen.

C) Die Trennung wird durch theilweises (fraktionirtes) Fällen mit Ammoniak bedingt, indem man eine zum vollständigen Ausfällen der Basen ungenügende Ammoniakmenge zusetzt. Aus einem Gemisch der Salze z. B. von Di und La fällt zunächst nur das Didymhydroxyd aus. Durch mehrfaches Wiederholen der fraktionirten Fällung lässt sich zuweilen die Trennung zu Ende führen, doch eine vollständige Reinigung ist wol auf diesem Wege nicht möglich.

D) Einige Gadolinitmetalle lassen sich nach Bunsen und Bahr, Cleve und and. mittelst der ameisensauren Salze trennen, welche verschieden löslich sind und daher fraktionirt gelöst und gefällt werden können. (1 Th. des ameisensauren Salzes des La löst sich in 420 Th. Wasser, des Di in 221, des Ce in 360 und die Salze des Y und Er lösen sich noch leichter).

Bessere Trennungsmethoden sind nicht bekannt, weil die zu trennenden Metalle unter einander zu ähnlich sind. *Unterscheidungsmethoden* gibt es gleichfalls nur wenige; ausser den bereits erwähnten lassen sich noch die folgenden vier anführen:

a) Die Fähigkeit in die höhere Oxydationsstufe überzugehen. Diese charakterisirt besonders das Cer, welches die Oxyde Ce^2O^3 und CeO^2 oder Ce^2O^4 bildet. Das Didym bildet eine Oxydationsstufe, das farblose Di^2O^3, welches (lilafarbene) Salze bildet, und eine andere — nach Brauner Di^2O^5 — von dunkler Zimmtfarbe, welches keine Salze gibt und oxydirend wirkt (wie auch CeO^2), wie die höheren Oxyde des Te, Mn, Pb und and. Lanthan, Yttrium und viele andere bilden keine höheren Oxyde. Eine Beimengung an höheren Oxyden erkennt man durch Erhitzen des betreffenden Oxyds im Wasserstoffstrome, wobei die höheren Oxyde in die niederen übergehen, welche sich nicht weiter verändern.

b) Die meisten Salze der Gadolinit- und Ceritmetalle sind farblos, eine Ausnahme machen die Salze des Didyms und Erbiums, die eine rosenrothe Färbung besitzen, und die gelben Salze des Cerdioxyds CeX^4; eine gelbe Farbe zeigt auch das höhere Oxyd des Terbiums u. s. w. Aus dem Gadolinite erhielt man z. B. zunächst die farblosen Yttriumsalze und dann die rosenrothen des Erbiums. Später

grossen Seltenheit und Schwierigkeit der gegenseitigeu Trennung nur eine sehr beschränkte sein kann (in der Medizin wird das oxalsaure Cer und bei der Glasbereitung das Didymoxyd benutzt).

---

stellte es sich heraus, dass die Erbiumsalze früherer Forscher eine bedeutende Menge an farblosen Salzen des Scandiums, Ytterbiums und and. enthielten, so dass die Färbung zuweilen nur durch eine ganz geringe Beimengung bedingt war, wie dies bei den Mineralien schon seit Langem bekannt war; die Färbung kann daher nicht als ein charakteristisches Merkmal betrachtet werden.

c) Die Salze des Didyms, Samariums, Holmiums und and. geben im festen Zustande und auch in Lösungen charakteristische Absorptionsspektren, was natürlich mit der Färbung der Salze im Zusammenhange steht. Zu bemerken ist, dass die Metalle, die keine Absorptionsspektren geben, z. B. La, Y, Sc, Yb ohne Beimengungen von Di, Sm und überhaupt Metallen mit Absorptionsspektren erhalten werden können, da die letzteren mit Hilfe des Spektroskops leicht zu entdecken sind, während Beimengungen der ersteren zu den letzteren sich nicht entdecken lassen, so dass diese nicht in demselben Maasse rein zu erhalten sind, wie die ersteren. Die Empfindlichkeit der spektroskopischen Reaktion auf Didym ist so bedeutend, dass bei einer Schicht der Lösung von $^1/_2$ Meter Länge noch 1 Theil Didymoxyd (als Salz) in 40,000 Theilen Wasser entdeckt werden kann. Cossa entdeckte auf diesem Wege das Vorhandensein von Didym (zugleich mit Ce und La) in Apathiten, Kalksteinen, Knochen und in der Asche von Pflanzen. Die wichtigsten der dunklen Didymlinien besitzen eine Wellenlänge von 580 bis 570 Millionsteln Millim., die weniger wichtigen gegen 520, 730, 480 und and. Die wichtigsten Absorptionsstreifen des Samariums betragen: 472—486, 417, 500 und 559. Crookes wandte ausserdem zur Unterscheidung und Entdeckung der seltenen Metalle die Untersuchung des Spektrums des phosphoreszirenden Lichtes an, welches einige Erden im fast luftleeren Raume ausstrahlen, wenn durch denselben die elektrische Entladung erfolgt. Auf diese Spektren scheinen aber die geringsten Beimengungen anderer Oxyde (z. B. des Bi, Ur) einen so bedeutenden Einfluss auszuüben, dass es nicht gelingt, die wichtigsten Unterscheidungsmerkmale der Oxyde festzustellen. Ferner benutzt man zur Unterscheidung noch die Spektren, die beim Durchschlagen von Funken aus Lösungen oder Pulvern der Salze entstehen; da aber diese Spektren sich mit der Temperatur und der Spannung (Konzentration) ändern, so ist auch diese Methode nicht als zweifellos zu betrachten.

d) Das wichtigste Unterscheidungsmerkmal der einzelnen Metalloxyde ist die direkte **Bestimmung ihres Aequivalentes im Verhältniss zu Wasser**, d. h. der Gewichtsmenge des Oxyds, die sich (wie Wasser) mit 80 Gewichtstheilen SO^3 zu dem neutralen schwefelsauren Salze verbindet. Zu diesem Zwecke wird das betreffende Oxyd gewogen, in Salpetersäure gelöst. nach dem Zusetzen von Schwefelsäure auf dem Wasserbade vollständig eingedampft und dann zur Vertreibung des Ueberschusses an Schwefelsäure auf freiem Feuer geglüht, jedoch nicht so stark, dass sich das Salz zersetzen kann (denn dann ist dasselbe nicht mehr vollkommen in Wasser löslich). Wird nun das Gewicht des Oxyds und des wasserfreien schwefelsauren Salzes bestimmt, so ergibt sich das Aequivalent des Oxyds. Es seien hier die betreffenden zuverlässigsten Zahlen angeführt: das Aequivalent des Scandiumoxyds ist 45,35 (Nilson), des Yttriumoxyds 75,7 (nach Cleve, meine Bestimmung vom Jahre 1871 ergab 74,6), des Ceroxyduls, d. h. der niederen Oxydationsstufe nach verschiedenen Forschern (Bunsen, Bührig) 108 bis 111, der höheren, des Cerdioxyds 85 bis 87, des Lanthanoxyds nach Brauner 108, des Didymoxyds (in den Salzen der gewöhnlichen, niederen Oxydationsstufe) ungefähr 112 (Marignac, Brauner, Cleve), des Samariumoxyds ungefähr 116 (Cleve) und des Ytterbium-

Achtzehntes Kapitel.

Silicium und andere Elemente der IV-ten Gruppe.

Zu den Elementen der IV-ten Gruppe des periodischen Systems gehört auch der Kohlenstoff, der die Verbindungen CH^4 und CO^2 bildet. Die grösste Aehnlichkeit mit dem Kohlenstoffe zeigt das Silicium, dem die analogen Verbindungen SiH^4 und SiO^2 entsprechen. Dasselbe verhält sich zum Kohlenstoff ebenso, wie Al zu B oder wie P zu N. Wie der Kohlenstoff den wesentlichsten Bestandtheil der thierischen und pflanzlichen Substanzen ausmacht, so bildet das Silicium den nothwendigen Bestandtheil der erdigen

---

oxyds 131,3 (Nilson). An dieser Stelle will ich noch darauf aufmerksam machen, dass die im Verhältniss zu Wasser festgestellten Aequivalente der Oxyde der Gadolinit- und Ceritmetalle in 4 Gruppen zerfallen, welche eine ziemlich konstante Differenz von etwa 30 zeigen. In der ersten Gruppe befindet sich das Scandiumoxyd mit dem Aequivalente 45, in der zweiten das Yttriumoxyd 76, in die dritte gehören die Oxyde des La, Ce, Di, Sm, deren Aequivalente ungefähr 110 betragen und in die vierte die Oxyde des Er, Yb, Th mit den Aequivalenten von ungefähr 131. Die gewöhnliche Differenz in den Perioden nähert sich 45. Wenn nun allen Oxyden die Form R^2O^3 zugeschrieben wird, d. h. wenn das Aequivalent ihrer Oxyde verdreifacht wird, so ergibt sich für diese Gruppen eine Differenz von nahezu 90, was auf zwei Metallatome berechnet zu der gewöhnlichen periodischen Differenz von 45 führt. Unter der Voraussetzung, dass die Zusammensetzung aller dieser Oxyde durch die gleiche Form R^2O^3 zum Ausdruck gebracht wird, (wie dies gegenwärtig auch fast allgemein angenommen ist), erhält man die folgenden Atomgewichte: Sc = 44, Y = 89, La = 138, Ce = 140, Di = 144, Sm = 150, Yb = 173, ferner für Terbium 147, Alpha-Yttrium 157, Holmium 162, Erbium 166, Thulium 170 und Decipium 171. Zunächst sei noch bemerkt, dass wenn dem Thoriumoxyde die Form R^2O^3 zugeschrieben würde, das Atomgewicht des Thoriums 174 betragen müsste, und letzteres Metall dann im periodischen Systeme nur an die schon vom Ytterbium eingenommene Stelle gesetzt werden könnte. Ausserdem können basische Salze vorliegen; wenn z. B. ein Element mit dem Atomgewichte 90 ein Oxyd RO^2 und Salze von der Form ROX^2 bilden würde, so müsste bei der Annahme, dass seinem Oxyde die Form R^2O^3 zukommt, das Atomgewicht desselben 159 betragen.

Die unterscheidenden Merkmale vieler Gadolinit- und Ceritmetalle, z. B. des Decipiums, Thuliums, Holmiums und anderer sind nicht mit genügender Sicherheit festgestellt; zu den genauer untersuchten gehören: Y, Sc, Ce und La. Beim Didym z. B. ist noch vieles zweifelhaft. Dieses Metall wurde im Jahre 1842 nach dem Lanthan von Mosander entdeckt; es unterscheidet sich von Lanthan durch sein Absorptionsspektrum und seine lilafarbenen Salze. Delafontaine isolirte (1878) aus dem Didym das Samarium und Welsbach entdeckte in ihm noch zwei neue Elemente: Neodym und Praseodym, während Becquerel (1887) auf Grund seiner Untersuchungen der Absorptinsspektren der Krystalle von Didymverbindungen sogar das Vorhandensein von sechs besonderen Elementen annimmt. Es ist daher wahrscheinlich, dass manche der hierher gehörenden Elemente sich als Gemische herausstellen werden. Als Elemente zweifellos festgestellt sind bis jetzt: Y, Sc, Ce und La, doch kommen dieselben in der Natur so selten vor, dass eine genauere Beschreibung in einem elementaren Lehrbuche als überflüssig erscheint.



Massen und besonders der Gesteine unserer Erdrinde. Wie CH^4, so besitzt auch Siliciumwasserstoff SiH^4 keine Säureeigenschaften, während Siliciumoxyd SiO^2, ebenso wie CO^2 schwach saure Eigenschaften zeigt. Im freien Zustande ist das Silicium, ebenso wie die Kohle, ein nicht flüchtiges, chemisch wenig energisches Metalloid. Es sind also die Formen und Eigenschaften der Verbindungen des C und Si unter einander sehr ähnlich. Neben dieser Aehnlichkeit weist aber das Silicium den folgenden ausserordentlich wichtigen Unterschied vom Kohlenstoffe auf: die höchste Oxydationsstufe des Siliciums, die **Kieselerde** oder das Siliciumdioxyd (oder Kieselsäureanhydrid) SiO^2 ist ein fester, nicht flüchtiger und äusserst schwer schmelzbarer Körper, während das Kohlensäureanhydrid CO^2 einen gasförmigen Körper darstellt. In diesem Unterschiede äussert sich die wesentlichste Eigenheit des Siliciums.

Der Grund dieses Unterschiedes liegt aller Wahrscheinlichkeit nach in der polymeren Zusammensetzung der Kieselerde. Die Molekel des Kohlensäuregases besteht aus CO^2, wie aus der Dampfdichte desselben zu ersehen ist, während die Dampfdichte der Kieselerde, wenn diese verdampfen könnte, sicher nicht der Formel SiO^2 entsprechen würde. Es lässt sich im Gegentheil annehmen, dass die Kieselerde ein bedeutend höheres Molekulargewicht Si^nO^{2n} besitzen muss und zwar hauptsächlich auf Grund der Thatsache, dass SiH^4 wie CH^4 ein Gas ist und dass $SiCl^4$ eine flüchtige Flüssigkeit darstellt, die sogar niedriger (bei 57°) als CCl^4 siedet, dessen Siedepunkt bei 76° liegt. Im Allgemeinen zeigen alle analogen Verbindungen des Siliciums und des Kohlenstoffs, wenn sie flüchtige Flüssigkeiten darstellen, einander nahe liegende Siedetemperaturen [1]). Daher wäre a priori zu erwarten, dass das Kieselsäureanhydrid SiO^2 analog dem Kohlensäureanhydride einen gasförmigen Körper darstellen müsste, was jedoch in Wirklichkeit nicht der Fall ist. Es lässt sich infolgedessen mit Sicherheit annehmen, dass der festen Kieselerde eine polymere Formel von SiO^2

---

1) Das Chloroform $CHCl^3$ siedet bei 60° und das Siliciumchloroform $SiHCl^3$ bei 34°. Die Siedetemperatur des Siliciumtetraäthyls $Si(C^2H^5)^4$ beträgt etwa 150° und die der entsprechenden Kohlenstoffverbindung $C(C^2H^5)^4 = C^9H^{20}$ etwa 120°. Der Kieselsäureäthyläther $Si(OC^2H^5)^4$ siedet bei 160° und der analoge Kohlensäureäther $C(OC^2H^5)^4$ (Basset's Aether) bei 158°, d. h. die flüchtigen Kieselerdeverbindungen sieden bei niedrigeren Temperaturen als die entsprechenden Kohlenstoffverbindungen. Die spezifischen Volume der einander entsprechenden Verbindungen sind folgende: $CCl^4 = 94$, $SiCl^4 = 112$; $CHCl^3 = 81$, $SiHCl^3 = 82$; Basset's Aether = 186, Kieselsäureäthyläther = 201; also die flüssigen Siliciumverbindungen besitzen meist ein etwas grösseres spezifisches Volum als die analogen Kohlenstoffverbindungen. Auch die spezifischen Volume der entsprechenden Salze stimmen nahezu überein; z. B. bei $CaCO^3$ ist es = 37, bei $CaSiO^3 = 41$. Dagegen lassen sich SiO^2 und CO^2 nicht mit einander vergleichen, da sie sich in einem ganz verschiedenem physikalischen Zustande befinden.



zuzuschreiben ist, denn bei der Polymerisation entstehen öfters, z. B. beim Uebergange von Cyangas in Paracyan oder von Cyansäure in Cyanursäure (vergl. Kap. 9) aus gasförmigen Körpern oder leicht flüchtigen Flüssigkeiten feste, nicht flüchtige, beständigere und komplizirtere Körper [2]). In Anbetracht dieser Polymerisation und der grossen Verbreitung der Kieselerde, sowie ihrer Bedeutung in der Natur sollen zunächst das freie Silicium und dessen flüchtige Verbindungen beschrieben werden, da in denselben nicht nur die chemische [3]), sondern auch die physikalische Analogie des Siliciums mit dem Kohlenstoffe zum Ausdruck kommt.

---

2) Die Kohlenstoffatome besitzen die Fähigkeit mit einander in Verbindung zu treten, eine Fähigkeit, die auch den ungesättigten Kohlenwasserstoffen und überhaupt den Kohlenstoffverbindungen zukommt, die sich polymerisiren können. Beim Silicium ist diese Fähigkeit besonders bei der Kieselerde SiO^2 entwickelt, was beim CO^2 nicht der Fall ist. Die Fähigkeit der SiO^2-Molekeln sich sowol unter einander, als auch mit anderen Molekeln zu verbinden, offenbart sich in den verschiedenartigen Kieselerdeverbindungen mit Basen, in den Kieselerdehydraten, welche allmählich Wasser verlieren und zuletzt in die wasserfreie Kieselerde übergehen, in den kolloidalen Eigenschaften der Kieselerde (die Molekeln der Kolloide sind immer sehr komplizirt), in den Polykieselsäureestern und in vielen anderen Beziehungen, welche zum Theil weiter unten betrachtet werden. Nachdem ich schon in den 50-er Jahren den Schluss gezogen hatte, dass die Kieselerde sich in einem polymeren Zustande befinde, fand ich in allen späteren Untersuchungen über die Kieselerdeverbindungen diese Ansicht bestätigt, welche, wenn ich nicht irre, theilweise schon von Graham ausgesprochen worden war und welche gegenwärtig von Vielen angenommen worden ist.

Da bei der Polymerisation die Dichte nicht nur im gasförmigen, sondern auch im flüssigen und festen Zustande zunimmt (die Dichte des Benzols C^6H^6 z. B. ist geringer als die des Styrols C^8H^8 oder des Ditolyls $C^{14}H^{14}$), so erscheint die relativ grosse Dichte der Kieselerde gewissermaassen als eine Bestätigung des polymeren Zustandes derselben. Vergleicht man nämlich die spezifischen Volume der entsprechenden Verbindungen des Kohlenstoffs und Siliciums, so ergibt sich, dass dieselben einander nahezu gleich kommen; das spez. Volum des Chloroforms $CHCl^3$ z. B. beträgt etwa 80 (nach Thorpe) und das des Siliciumchloroforms etwa 82 (nach Buff und Wöhler). Dagegen beträgt das Volum von CO^2 in flüssigem Zustande etwa 46, (im festen Zustande wird es natürlich geringer sein, jedoch wol kaum bedeutend geringer) und das Volum von SiO^2 im amorphen Zustande 27 (spezifisches Gewicht 2,2), während es im Quarze (spez. Gewicht 2,65) kleiner als 23 ist.

3) Erst nach Gerhardt und nachdem die wahren Atomgewichte der Elemente (Kap. 7) festgestellt waren, konnte auf Grund dessen, dass die Molekeln $SiCl^4$, SiF^4, $Si(C^2H^5O)^4$ und ähnl. nie weniger als 28 Th. Silicium enthalten, auch das wahre Atomgewicht dieses Elementes und die Zusammensetzung der Kieselerde SiO^2 erkannt werden. Die Analogie des Siliciums mit dem Kohlenstoff erwies sich dann als zweifellos.

Die Frage über die **Zusammensetzung der Kieselerde** wurde lange Zeit in der verschiedensten Weise beantwortet. Pott, Bergman und Scheele unterschieden im vorigen Jahrhundert die Kieselerde von der Thonerde und dem Kalke. Smithson sprach zu Beginn unseres Jahrhunderts zuerst die Ansicht aus, dass die Kieselerde eine Säure darstellt und dass die in der Natur vorkommenden Mineralien Salze dieser Säure sind. Berzelius stellte fest, dass die Kieselerde Sauerstoff enthält und zwar 8 Theile auf 7 Theile Silicium. Die Zusammensetzung der Kieselerde wurde durch die Formel SiO ausgedrückt. Sodann ergaben Untersuchungen über den Gehalt an Kieselerde in den natürlich vorkommenden, krystallinischen Siliciumverbindungen, dass

Im freien Zustande tritt das **Silicium** amorph und krystallinisch auf. Das amorphe Silicium erhält man analog dem Aluminium durch Zersetzen seines Doppelfluorids,—des Kieselfluornatriums,—mittelst Natrium: $Na^2SiF^6 + 4Na = 6NaF + Si$. Behandelt man die entstandene Masse mit Wasser, so geht Natriumfluorid in Lösung und das Silicium bleibt als ein braunes, mattes Pulver zurück, auf welches man noch Flusssäure einwirken lässt, um Kieselerde zu entfernen, die sich hierbei gebildet haben könnte.

Beim Erhitzen entzündet sich das pulverförmige Silicium leicht, verbrennt jedoch nicht vollständig; bei sehr starker Glühhitze schmilzt es und sieht dann wie Kohle aus. Das krystallinische Silicium erhält man in derselben Weise, wie das amorphe, wenn man an Stelle von Natrium Aluminium anwendet: $3Na^2SiF^6 + 4Al = 6NaF + 4AlF^3 + 3Si$. Das Silicium löst sich hierbei im

---

das Verhältniss der Sauerstoffmenge in den Basen und der Kieselerde ein sehr verschiedenes ist, indem es sich von 2:1 bis zu 1:3 ändert. Das Verhältniss von 1:1 trifft man nur in wenigen, selten vorkommenden Mineralien. Die mehr verbreiteten Mineralien enthalten eine grössere Menge von Kieselerde, so dass das Verhältniss zwischen dem Sauerstoff der Basen und der Kieselerde 1:2 gleich oder nahe kommt. Zu diesen Mineralien gehören: Augit, Labrador, Oligoklas, Talk u. s. w. Das Verhältniss 1:3 weisen die sehr häufig auftretenden kieselerdehaltigen Mineralien auf, z. B. Feldspath. Die Kieselerdeverbindungen, in denen die Sauerstoffmenge in den Basen gleich der Sauerstoffmenge in der Kieselerde ist, werden **Mesosilikate** genannt; die gemeinsame Formel derselben ist: $(RO)^2SiO^2$ oder $(R^2O^3)^2(SiO^2)^3$. In den **Bisilikaten** ist das Sauerstoffverhältniss gleich 1:2 und der Zusammensetzung entspricht die Formel: $ROSiO^2$ oder $R^2O^3(SiO^2)^3$. Das Verhältniss 1:3 weisen die **Trisilikate** von der Formel: $(RO)^2(SiO^2)^3$ oder $(R^2O^3)^2(SiO^2)^9$ auf.

Diesen Formeln liegt die gegenwärtig festgestellte Zusammensetzung der Kieselerde SiO^2, also das Atomgewicht $Si = 28$, zu Grunde. Berzelius, welcher durch genaue Untersuchungen des Feldspaths erkannt hatte, dass derselbe ein Trisilikat darstellt, das aus Kaliumoxyd und Thonerde mit Kieselerde in derselben Weise gebildet wird, wie der Alaun, der an Stelle der letzteren Schwefelsäure enthält. schrieb infolge dessen der Kieselerde dieselbe Formel wie dem Schwefelsäureanhydride zu, d. h. SiO^3. Die Formel des Feldspaths erwies sich hierbei als $KAl(SiO^4)^2$, also ganz analog der Formel des Alauns. Wenn die Zusammensetzung der Kieselerde durch SiO^3 zum Ausdruck gebracht wird, so muss dem Silicium das Atomgewicht 42 zugeschrieben werden (wenn $O = 16$; wenn aber $O = 8$ wie früher angenommen wurde, so muss $Si = 21$ sein).

An Stelle der früheren Formeln SiO ($Si = 14$) und SiO^3 ($Si = 42$) wurde die gegenwärtige Formel SiO^2 ($Si = 28$) zum ersten Mal auf Grund des folgenden Gedankenganges angenommen. In der Natur kommt die Kieselerde im Ueberschusse vor; in den krystallinischen Gesteinen findet sich gewöhnlich neben kieselsauren Salzen freie Kieselerde, woraus gefolgert werden muss, dass letztere saure Salze bilden wird. Es können also die Trisilikate nicht als neutrale Salze der Kieselerde betrachtet werden, denn sie enthalten die grösste Menge Kieselerde. Als viel wahrscheinlicher erweist sich die Annahme einer anderen Formel mit einem geringeren Sauerstoffgehalte. denn dann erscheinen die meisten Mineralien als neutrale oder wenig basische Salze, und einige in der Natur vorherrschende Silikate als saure Salze mit einem Ueberschusse an Kieselerde.

überschüssigen Aluminium und scheidet sich beim Abkühlen krystallinisch aus. Aus der geschmolzenen Masse wird dann das Aluminium mittelst Salzsäure und Flusssäure entfernt. Die schönsten Siliciumkrystalle erhält man, wenn man das Silicium in geschmolzenem Zink löst. Man unterwirft zu dem Zwecke ein Gemisch aus 15 Theilen Kieselfluornatrium, 20 Thln. Zink und 4 Thln. Natrium, das man mit geglühtem Kochsalz überschüttet, in einem Tiegel einer starken Glühhitze; wenn die Masse geschmolzen ist, so wird sie gerührt und nach dem Abkühlen zuerst mit Salzsäure und dann mit Salpetersäure behandelt. Das Silicium, namentlich das krystallinische, übt, ebenso wie Graphit und Kohle, nicht die geringste Einwirkung auf diese Säuren aus. Es bildet schwarze, stark glänzende, reguläre Oktaëder vom spezifischen Gewicht 2,49, ist ein schlechter Leiter der Elektrizität und lässt sich selbst in reinem Sauerstoff nicht entzünden. Von den Säuren wirkt nur ein Gemisch von Flusssäure mit Salpetersäure auf das Silicium ein; in den ätzenden Alkalien löst es sich jedoch, ebenso wie Aluminium, unter Entwickelung von Wasserstoff; hierin offenbart sich also der Säurecharakter des Siliciums. Im Allgemeinen widersteht das Silicium ebenso gut der Einwirkung von Reagentien, wie Bor und Kohle. Das krystallinische Silicium ist im Jahre 1855 von Deville

---

Gegenwärtig, wo das Atomgewicht allgemein nach der Dampfdichte (vergl. Kap. 7) der flüchtigen Siliciumverbindungen festgestellt wird, muss das Atomgewicht des Siliciums Si = 28 und die Zusammensetzung der Kieselerde = SiO^2 gesetzt werden.

Die Dampfdichte des Siliciumchlorids z. B. beträgt nach Dumas (1862) im Verhältniss zu Luft 5,94 und folglich zu Wasserstoff 85,5, woraus sich für das Molekulargewicht die Zahl 171 ergibt (die theoretische ist 170). In diese Gewichtsmenge gehen 28 Theile Silicium und 142 Theile Chlor ein und da das Atomgewicht des letzteren 35,5 beträgt, so besteht die Molekel des Siliciumchlorids aus: $SiCl^4$. Da ferner zwei Chloratome einem Sauerstoffatome äquivalent sind, so ist die Zusammensetzung der Kieselerde: SiO^2, also dieselbe wie die Zusammensetzung der Oxyde des Zinns SnO^2, des Titans TiO^2 und ähnl., sowie auch der Verbindungen CO^2 und SO^2. Mit letzteren zeigt aber die Kieselerde wenig physikalische Aehnlichkeit, dagegen sind die Oxyde des Zinns SnO^2 und des Titans TiO^2 sowol in chemischer als auch in physikalischer Beziehung der Kieselerde ähnlich. Beide Oxyde sind nicht flüchtig, krystallinisch, direkt unlöslich, kolloidal und erscheinen als ebensolche schwache Säuren wie die Kieselerde und ähnliche Körper. Es liess sich daher erwarten, dass diese Oxyde Verbindungen bilden müssen, welche den Verbindungen der Kieselerde analog und ihrem Isomorphismus nach mit derselben zu vergleichen sind. Sie sind auch bereits (im Jahre 1859) von Marignac dargestellt worden. Letzterer erhielt, den längst bekannten Salzen der Kieselfluorwasserstoffsäure entsprechend, die analogen Salze der Zinnfluorwasserstoffsäure, z. B. das leicht lösliche Strontiumsalz $SrSnF^6 2H^2O$, das dem Salze $SrSiF^6 2H^2O$ entspricht. Beide Salze erwiesen sich als isomorph, denn sie zeigten bei gleicher Zusammensetzung gleiche Krystallformen (des monoklinen Systems; der Prismenwinkel des ersteren beträgt 83°, des letzteren 84° und die Abstumpfung 103° 46′, resp. 103° 30′). Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass im festen Zustande das spezifische Volum des SiO^2 = 22,6 und des SnO^2 = 21,5 ist.

und das amorphe im Jahre 1826 von Berzelius zum ersten Male dargestellt worden [4]).

Siliciumwasserstoff, SiH^4, das Analogon des Sumpfgases, ist ursprünglich im Gemisch mit Wasserstoff auf zweierlei Weise dargestellt worden: durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Legirung von Silicium mit Magnesium [5]) und unter Anwendung von Elek-

---

4) Sehr bemerkenswerth ist es, dass das Silicium bei Weissglühhitze CO^2 zer setzt und eine weisse Masse bildet, welche nach der Behandlung mit KHO und HF eine sehr beständige grüne Substanz von der Zusammensetzung SiCO zurücklässt. Die Bildung derselben erfolgt entsprechend der Gleichung: $3Si + 2CO^2 = SiO^2 + 2SiCO$. Diese Substanz entsteht auch beim Glühen von Silicium mit Kohlenoxyd CO. Durch Sauerstoff wird sie selbst beim Erhitzen nicht oxydirt Ein Gemisch von Si mit C bildet beim Glühen in Stickstoff die Verbindung Si^2C^2N, die gleichfalls sehr beständig ist. Schützenberger schreibt daher der Gruppe C^2Si^2 die Fähigkeit zu, sich wie C mit O^2 und N zu verbinden.

5) Nach Beketow und Tschirikow erhält man diese Legirung leicht durch direktes Glühen von pulverförmiger Kieselerde mit Magnesiumpulver (was in einem Probirrohr geschehen kann). (Vergl. Kap. 14, Anm. 17 und 18). Die zusammengeschmolzene Masse entwickelt mit Chlorwasserstofflösung reinen Siliciumwasserstoff, der sich an der Luft sofort entzündet, so dass auf diese Weise die Selbstendzündlichkeit von SiH^4 leicht demonstrirt werden kann.

Wöhler und Buff erhielten in den 50-er Jahren die Legirung des Siliciums mit Magnesium durch Einwirken von Natrium auf ein geschmolzenes Gemisch aus Magnesiumchlorid, Kieselfluornatrium und Kochsalz, wobei das Natrium gleichzeitig sowol Silicium, als auch Magnesium reduzirt.

In reinem Zustande wurde SiH^4 von Friedel und Ladenburg dargestellt, welche nachwiesen, dass reiner Siliciumwasserstoff unter Atmosphärendruck sich an der Luft nicht entzündet dass er aber unter verringertem Drucke, sowie auch beim Vermischen mit Wasserstoff ebenso entzündlich wird, wie das Gemisch, das nach den eben beschriebenen Methoden erhalten wird Zur Darstellung des reinen Gases schlugen diese Forscher den folgenden Weg ein. Beim Durchleiten von trocknem Chlorwasserstoff durch eine schwach erhitzte Röhre, die Silicium enthält, entsteht nach Wöhler eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche ein Gemisch von Siliciumchlorid $SiCl^4$ mit **Siliciumchloroform** $SiHCl^3$ darstellt; letzteres entspricht dem gewöhnlichen Chloroform $CHCl^3$. Die beiden Bestandtheile dieses Gemisches lassen sich durch Destillation leicht trennen, denn das Siliciumchlorid siedet bei 57° und das Siliciumchloroform bei 36° Die Bildung dieses letzteren erklärt die Gleichung: $Si + 3HCl = H^2 + SiHCl^3$. Das Siliciumchloroform ist eine farblose, entzündliche Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,6, welche den Uebergang von SiH^4 zu $SiCl^4$ bildet und auch aus SiH^4 durch Einwirken von Chlor dargestellt werden und sodann selbst in $SiCl^4$ übergehen kann Ferner entsteht Siliciumchloroform auch beim Einwirken von $SbCl^5$ auf SiH^4. Friedel und Ladenburg erhielten nun durch Einwirken von Siliciumchloroform auf wasserfreien Alkohol den Kieselsäuretriäthylester $SiH(OC^2H^5)^3$, eine bei 136° siedende Flüssigkeit, welche beim Einwirken von Natrium Siliciumwasserstoff und den gewöhnlichen oder normalen Kieselsäureester bildet: $4SiH(OC^2H^5)^3 = SiH^4 + 3Si(OC^2H^5)^4$ (wobei das Natrium an der Reaktion scheinbar keinen Antheil nimmt. Diese Reaktion ist der Zersetzung der niederen Oxydationsstufen des Phosphors analog, bei welcher Phosphorwasserstoff entwickelt wird. Der Parallelismus ergibt sich aus folgender Zusammenstellung, in der Et die Gruppe C^2H^5 bezeichnet:

$$4PHO(OH)^2 = PH^3 + 3PO(OH)^3.$$
$$4SiH(OEt)^3 = SiH^4 + 3Si(OEt)^4.$$

troden aus siliciumhaltigem Aluminium beim Zersetzen von schwacher Schwefelsäure durch den galvanischen Strom. In beiden Fällen entwickelt sich Siliciumwasserstoff zugleich mit Wasserstoff und das Gasgemisch entzündet sich an der Luft von selbst; hierbei entstehen Wasser und Kieselerde. Die Bildung von Siliciumwasserstoff beim Einwirken von HCl ist ganz analog der Bildung von Phosphorwasserstoff beim Einwirken von Salzsäure auf Phosphorcalcium, von Schwefelwasserstoff beim Einwirken von Säuren auf viele Schwefelmetalle und selbst von Kohlenwasserstoffen beim Einwirken von HCl auf weisses Roheisen. Beim Erhitzen, d. h. beim Durchleiten durch ein erhitztes Rohr, zersetzt sich der Siliciumwasserstoff unter Ausscheidung von Silicium und Wasserstoff, was analog der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen ist. Letztere wirken aber auf ätzende Alkalien nicht ein, während der Siliciumwasserstoff durch dieselben zersetzt wird und zwar entsprechend der Gleichung: $SiH^4 + 2KHO + H^2O = SiK^2O^3 + 4H^2$.

Siliciumchlorid, $SiCl^4$, entsteht beim Erhitzen eines innigen Gemisches [6]) von wasserfreier Kieselerde mit Kohle bis auf Weissgluth in einem trockenen Chlorstrome, also nach der allgemeinen Methode, welche zur Darstellung vieler anderen Chloranhydride mit Säurecharakter benutzt wird. Von beigemengtem Chlor reinigt man das Siliciumchlorid durch Destillation über metallischem Quecksilber. Dasselbe ist eine flüchtige, farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1.52, die bei 57° siedet, einen scharfen Geruch zeigt und überhaupt die Eigenschaften charakteristischer Säurechloranhydride besitzt. Durch Wasser wird sie vollständig zu Chlorwasserstoff und Kieselerdehydrat zersetzt: $SiCl^4 + 4H^2O = Si(OH)^4 + 4HCl$ [7]).

Warren erhielt (1888) beim Erhitzen von Magnesium in einem SiF^4-Strome— Silicium und eine Legirung desselben mit Magnesium.

6) Zur Darstellung dieses innigen Gemisches von SiO^2 mit Kohle wird amorphe Kieselerde mit Stärke vermischt und nach dem Trocknen in einem geschlossenen Tiegel verkohlt. Da Elemente wie Si mit O mehr Wärme entwickeln, als mit Cl (vergl. Kap. 11, Anm. 13), so werden ihre Sauerstoffverbindungen durch Chlor direkt nicht zersetzt; doch lässt sich die Zersetzung unter Mitwirkung von Kohle ausführen, deren Affinität zum Sauerstoff die Einwirkung verstärkt.

7) Eine ähnliche Wirkung übt das Siliciumchlorid auch auf Alkohol aus, wobei die merkwürdige Erscheinung beobachtet wird, dass während des Zusetzens des Siliciumchlorids zum Alkohol infolge der doppelten Umsetzung Wärme entwickelt wird, dass aber sogleich darauf eine starke Abkühlung eintritt, welche durch die Entwickelung der grossen Menge von Chlorwasserstoff bedingt wird der als Gas eine bedeutende Wärme-Menge absorbirt. Es ist dies ein sehr lehrreiches Beispiel, in welchem zwei gleichzeitig verlaufende Prozesse—ein chemischer und ein physikalischer— sich dennoch einzeln beobachten lassen; der physikalische Prozess offenbart sich durch die deutlich wahrnehmbare Temperaturerniedrigung. In den allermeisten Fällen verlaufen beide Prozesse in der Weise, dass wir nur die Differenz zwischen der entwickelten und aufgenommenen Wärme wahrnehmen können.

Unter den Halogenverbindungen des Siliciums ist das **Siliciumfluorid**, SiF^4, besonders bemerkenswerth. Dasselbe entsteht sowol direkt beim Einwirken von Flusssäure auf Kieselerde und deren Verbindungen ($SiO^2 + 4HF = 2H^2O + SiF^4$), als auch beim Erhitzen von Flussspath mit Kieselerde ($2CaF^2 + 3SiO^2 = 2CaSiO^3 + SiF^4$) [8]) und stellt einen gasförmigen Körper dar, welcher sich nur bei der starken Abkühlung bis auf -100^0 verflüssigt. Zur Darstellung von Siliciumfluorid mischt man Sand oder gestossenes Glas mit der gleichen Menge von Flussspath und mit 6 Gewichtstheilen starker Schwefelsäure und erwärmt. An der Luft raucht das Siliciumfluorid, indem es mit den Wasserdämpfen in Reaktion tritt, trotzdem es aus Kieselerde und Flusssäure unter Bildung von Wasser entsteht. Offenbar geht hier die umgekehrte Reaktion vor sich, d. h. das Siliciumfluorid reagirt mit dem Wasser, wobei aber die Umsetzung nicht vollständig ist. Diese Erscheinung ist z. B.

Beim Einwirken auf Alkohol bildet das Siliciumchlorid — den **Kieselsäureester**, der bei 160° siedet und das spezifische Gewicht 0,94 besitzt: $SiCl^4 + 4C^2H^5OH = 4HCl + Si(OC^2H^5)^4$. Zugleich mit diesem Ester entsteht auch noch ein anderer von der Zusammensetzung $SiO(OC^2H^5)^2$, dem spezifischen Gewichte 1,08 und einem über 300° liegenden Siedepunkte. Von besonderer Wichtigkeit ist es, dass dieser Ester einen flüchtigen Körper darstellt und der Kieselerde SiO^2 oder deren Hydrate $SiO(OH)^2$ entspricht. Der Ester $Si(OC^2H^5)^4$ entspricht dem Hydrate $Si(OH)^4$. Ebenso wie man über die Zusammensetzung der Hydrate nach den Salzen urtheilen kann, lässt sich dieselbe mit noch grösserem Rechte nach den Estern beurtheilen. Die Zusammensetzung der Ester entspricht derjenigen der Säuren, in welchen der Wasserstoff durch den Kohlenwasserstoffrest eines Alkohols z. B. durch C^2H^5 ersetzt ist; wenn man also diesen Rest durch Wasserstoff ersetzt, so ergibt sich die Zusammensetzung der Hydrate. Es lässt sich daher mit Sicherheit behaupten, dass wenigstens die beiden erwähnten Kieselerdehydrate existiren müssen. Wie wir später sehen werden, existiren in Wirklichkeit mehrere solcher Hydrate. Dass die Ester in der That den Kieselerdehydraten entsprechen, ergibt sich aus ihrer Zersetzbarkeit durch Wasser; in feuchter Luft zerfallen sie in Alkohol und das entsprechende Hydrat: übrigens erhält man immer nur das Hydrat $SiO(OH)^2$, das auch beim Aufbewahren von Kieselsäureestern an der Luft zuletzt als glasartige Masse zurückbleibt Das spezifische Gewicht dieses Hydrates beträgt 1,77; seine Zusammensetzung $SiO(OH)^2$ entspricht der Kohlensäure in ihren gewöhnlichen Salzen.

Siliciumbromid $SiBr^4$ und **Siliciumbromoform** $SiHBr^3$ stellen Substanzen dar, die ihren Reaktionen nach den Chlorverbindungen sehr ähnlich sind und ebenso wie diese auch dargestellt werden.

Siliciumjodoform $SiHJ^3$ siedet bei 220°, besitzt das spez. Gewicht 3,4 und reagirt analog dem Siliciumchloroform; es entsteht zugleich mit Siliciumjodid SiJ^4 beim Einwirken eines Gemisches von Wasserstoff und Jodwasserstoff auf erhitztes Silicium. Das **Siliciumjodid** selbst ist ein fester Körper, der bei 120° schmilzt, in einem Strome von CO^2 destillirt, an der Luft sich leicht entzündet und sich zu Wasser und anderen Reagentien wie Siliciumchlorid verhält Man erhält dasselbe durch direktes Einwirken von Joddämpfen auf erhitztes Silicium.

8) Die Eigenschaft des Flussspaths, CaF^2, Kieselerde SiO^2 in ein Gas und eine glasige, leicht schmelzende Schlacke von kieselsaurem Kalk überzuführen, wird im Laboratorium und in der Fabrikspraxis zur Trennung der Kieselerde von Basen benutzt. Dieselbe Reaktion utilisirt man auch zur Darstellung grösserer Mengen von SiF^4, um dieses in Kieselfluorwasserstoffsäure zu verwandeln (vergl. weiter unten).

der Zersetzung des Aluminiumchlorids durch Wasser analog, denn ebendasselbe Aluminiumchlorid entsteht beim Auflösen von Thonerdehydrat in Chlorwasserstoffsäure. Die Grenze und die Richtung der Reaktion werden durch den relativen Gehalt an Wasser (und die Temperatur) bestimmt. Die Fähigkeit des Siliciumfluorids mit Wasser in Reaktion zu treten ist so bedeutend, dass es vielen Substanzen die Elemente des Wassers entzieht; Papier z. B. wird durch Siliciumfluorid ebenso verkohlt wie durch Schwefelsäure. Wasser löst gegen 300 Volum des Gases; hierbei findet jedoch nicht einfach ein Lösungsvorgang, sondern eine Reaktion statt, namentlich wenn wenig Siliciumfluorid, d. h. ein Ueberschuss an Wasser vorhanden ist. Zunächst scheidet sich bei der Absorption von Siliciumfluorid durch Wasser Kieselerdehydrat in Form von Gallerte aus, aber die Flüssigkeit enthält noch Siliciumfluorid, denn die entstehende Flusssäure löst wieder Kieselerde [9]) und bildet die sogenannte **Kieselfluorwasserstoffsäure**: $H^2SiF^6 = SiF^4 + 2HF = SiH^2O^3 + 6HF - 3H^2O$. Dieselbe kann als Kieselerdehydrat SiH^2O^3, in dem O^3 durch F^6 ersetzt sind, betrachtet werden, denn es entsprechen ihr vollkommen bestimmte und ausgezeichnet krystallisirende Salze. Die vollständige Reaktion zwischen Siliciumfluorid und Wasser lässt sich durch folgende Gleichung zum Ausdruck bringen: $3SiF^4 + 3H^2O = SiO(OH)^2 + 2SiH^2F^6$. Die Kieselfluorwasserstoffsäure und das Kieselerdehydrat zeigen unter einander dieselbe Aehnlichkeit und denselben Unterschied im chemischen Charakter wie Wasser, H^2O, und Fluorwasserstoff, 2HF. Das Kieselerdehydrat SiH^2O^3 ist eine schwächere Säure als die Kieselfluorwasserstoffsäure SiH^2F^6; ersteres ist unlöslich in Wasser, während letztere sich löst [10]).

9) Das Kieselerdehydrat SiO^2nH^2O entwickelt beim Lösen in wässriger Flusssäurelösung, $xHFnH^2O$, eine um so grössere Wärmemenge, je grösser x ist, und zwar x. 5600 W. E., von $x = 1$ bis zu $x = 8$ (Thomsen).

10) In Wirklichkeit ist die Reaktion allem Anscheine nach noch komplizirter, weil aus der wässrigen Lösung von SiF^4 sich kein Kieselerdehydrat, sondern (nach Schiff) ein Fluorhydrat, $Si^2O^3(OH)F$, ausscheidet, welches dem Pyrohydrate $Si^2O^3(OH)^2 = SiO(OH)^2SiO^2$ entspricht, so dass die Reaktion zwischen Siliciumfluorid und Wasser sich durch die folgende Gleichung ausdrücken lässt: $5SiF^4 + 4H^2O = 3SiH^2F^6 + Si^2O^3(OH)F + HF$. Berzelius behauptete jedoch, dass das ausgeschiedene Hydrat, wenn es gut ausgewaschen ist, kein Fluor enthält, was wahrscheinlich dadurch bedingt wird, dass die Verbindung $Si^2O^3(OH)F$ durch Wasser in HF und $Si^2O^3(OH)^2$ zersetzt wird. Mit SiF^4 gesättigtes Wasser entwickelt HF und SiF^4, infolgedessen das gallertartige Hydrat sich löst. Zu bemerken ist noch, dass die Kieselfluorwasserstoffsäure öfter für SiO^26HF angesehen wurde, da sie beim Auflösen von Kieselerde in Flusssäure entsteht; aber von den sechs Wasserstoffatomen können nur zwei durch Metalle ersetzt werden. Beim Eindampfen der Lösung zersetzt sich die Säure dann schon, wenn $6H^2O$ auf H^2SiF^6 kommen; sie liesse sich daher als $Si(OH)^42H^2O6HF$ betrachten, aber die entsprechenden Salze enthalten weniger Wasser. Da nun sogar wasserfreie Salze R^2SiF^6 existiren, so ist es am einfachsten, die Kieselfluorwasserstoffsäure sich als H^2SiF^6 vorzustellen.

Auch beim Auflösen von Kieselerdehydrat in einer Flusssäure-Lösung entsteht Kiselfluorwasserstoffsäure. Dieselbe ist nicht flüchtig, denn schon beim Erwärmen ihrer konzentrirten Lösung zersetzt sie sich, indem SiF^4 entweicht und in der wässrigen Lösung Flusssäure zurückbleibt. Durch dieses Verhalten erklärt es sich, dass Lösungen von Kieselfluorwasserstoffsäure Glas angreifen. Die Zersetzung verläuft rascher, wenn Schwefelsäure oder selbst andere Säuren zugesetzt werden. Mit Kalium- und Baryumsalzen bildet die Kieselfluorwasserstoffsäure Niederschläge, da die kieselfluorwasserstoffsauren Salze dieser Metalle wenig löslich sind: $2KX + H^2SiF^6 = 2HX + K^2SiF^6$. Der Niederschlag bildet sich nur langsam und erscheint Anfangs gallertartig, obgleich das Kieselfluorkalium in sehr kleinen Oktaëdern auftritt. Die Zersetzung ist vollständig, so dass diese Reaktion zur Darstellung von Säuren aus den entsprechenden Kaliumsalzen benutzt werden kann. Das Kieselfluornatrium ist bedeutend löslicher in Wasser. es krystallisirt im hexagonalen Systeme. Leicht löslich ist auch das Magnesiumsalz $MgSiF^6$, sowie das Kieselfluorcalcium. Die Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure lassen sich nicht allein durch Einwirken dieser Säure auf die entsprechenden Basen, oder durch doppelte Umsetzungen darstellen, sondern auch durch Einwirken von Flusssäure auf kieselsaure Salze. Beim Erhitzen zerfallen die kieselfluorwasserstoffsauren Salze in SiF^4 und R^2F^2; durch Schwefelsäure werden sie unter Entwickelung von HF und SiF^4 zersetzt.

Wenn das Silicium SiH^4 bildet, so muss ihm, nach dem Substitutionsprinzip (Seite 286), eine Reihe von Hydraten oder Hydroxylderivaten entsprechen. Das erste Hydrat von Alkoholcharakter muss die Zusammensetzung $SiH^3(OH)$ besitzen, das zweite — $SiH^2(OH)^2$, das dritte — $SiH(OH)^3$ und das letzte — $Si(OH)^4$ [11]).

Wenn man gasförmiges Siliciumfluorid direkt in Wasser leitet, so wird durch das sich ausscheidende Kieselerdehydrat das Zuleitungsrohr verstopft. Dieses lässt sich vermeiden, wenn man letzteres in Quecksilber taucht, welches man unter das Wasser bringt, denn das Siliciumfluorid geht dann erst durch das Quecksilber und kommt nur an der Oberfläche desselben mit dem Wasser in Berührung. Das Kieselerdehydrat, das auf diese Weise dargestellt wird, setzt sich leicht ab und man erhält eine farblose Kieselfluorwasserstofflösung von angenehmem, aber deutlich saurem Geschmacke.

Mackintosh beobachtete, dass bei Anwendung von 9 procentiger Flusssäure die Einwirkung auf Opal im Laufe einer Stunde 77 pCt., dagegen auf Quarz nur $1^1/_2$ pCt erreichte. (im Vergleich zu der überhaupt möglichen Einwirkung). Hierin offenbart sich der Unterschied in der Konstitution der beiden Modifikationen der Kieselerde SiO^2 (vergl. weiter unten).

11) Es ist dies für das Verständniss der Natur der niederen Kieselerdehydrate von besonderer Wichtigkeit. Wenn man den höheren Hydraten Wasser entzieht, so ergeben sich verschiedene niedere Hydrate, welche dem Siliciumwasserstoff entsprechen. (Die Ameisensäure z. B. kann als $CH(OH)^3$ minus Wasser betrachtet werden). Diese Kieselerdehydrate müssen, analog der phosphorigen und unterphos-

Dieses letztere stellt das Hydrat der Kieselerde dar, denn es ist $SiO^2 + 2H^2O$ gleich; es entsteht auch beim Einwirken von Wasser auf Siliciumchlorid, wenn alle 4 Chloratome durch vier Hydroxyle ersetzt werden. Uebrigens verliert dieses Hydrat einen Theil seines Wassers ausserordentlich leicht.

Die Kieselerde oder das Kieselsäureanhydrid, SiO^2, geht sowol im freien Zustande, als auch in Verbindung mit anderen Oxyden in die Zusammensetzung der meisten Gesteine ein, welche die Erdrinde bilden. Diese kieselerdehaltigen Verbindungen sind ihren Eigenschaften, ihrer krystallinischen Form und ihrem gegenseitigen Verhalten nach so eigenartig, dass man sie (ebenso wie die

---

phorigen Säure, beim Erhitzen Siliciumwasserstoff entwickeln und Kieselerde, d. h. das dem höchsten Hydrate entsprechende Oxyd zurücklassen, was auch dem Verhalten organischer Hydrate analog ist, welche beim Erhitzen CO^2, die höchste Sauerstoffverbindung des Kohlenstoffs bilden. Solche unvollständige Hydrate der Kieselerde oder richtiger des Siliciumwasserstoffs sind zuerst von Wöhler (1863) dargestellt und von Geuther (1865) untersucht und nach ihrer Färbung Leukon und Silicon benannt worden.

Das weisse Hydrat—**Leukon**—besitzt die Zusammensetzung $SiH(OH)^3$ und entsteht bei langsamem Einleiten von Siliciumchloroform-Dämpfen in kaltes Wasser: $SiHCl^3 + 3H^2O = SiH(OH)^3 + 3HCl$. Das erhaltene Hydrat verharrt jedoch nicht in dem angegebenen Hydratationszustande, sondern verliert einen Theil seines Wassers, analog den entsprechenden Hydraten des Phosphors und Kohlenstoffs. Das Hydrat des Kohlenstoffs $CH(OH)^3$ verliert H^2O und bildet Ameisensäure $CHO(OH)$, während das des Siliciums mehr Wasser verliert, indem sich aus zwei Molekeln: $2SiH(OH)^3 - 3H^2O$ ausscheiden, so dass das Anhydrid $Si^2H^2O^3$ zurückbleibt, in welchem die beiden Wasserstoffatome aus SiH^4 stammen, wogegen aller Wasserstoff, der als Hydroxyl vorhanden war, austritt. Ein anderes weisses Hydrat, das dem eben beschriebenen analog ist, kann als dieses letztere $+ SiO^2$ betrachtet werden.

Das **Silicon** genannte gelbe Hydrat von der Zusammensetzung $Si^6H^4O^8$ entsteht beim Einwirken von Salzsäure auf eine Legirung von Silicium mit Calcium. Es ist übrigens wahrscheinlicher, dass das Silicon eine einfachere Zusammensetzung besitzt und sich zum Hydrate $SiH^2(OH)^2$ ebenso verhält, wie das Leukon zum Hydrate $SiH(OH)^3$, denn hierbei lässt sich der Uebergang des ersteren in das letztere am einfachsten durch Verlust von Wasserstoff erklären: $SiH^2(OH)^2 - H^2 + H^2O = SiH(OH)^3$. Beim Erhitzen unter Ausschluss von Luft scheiden Leukon und Silicon Wasserstoff, Silicium und Kieselerde aus, was sich durch die Annahme erklären lässt, dass zunächst Kieselerde und Siliciumwasserstoff entstehen, wobei letzterer in Si und H^4 zerfällt. (Es ist dies analog der Zersetzung der phosphorigen und unterphosphorigen Säure in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff). Wenn aber diese niederen Hydrate an der Luft erhitzt werden, so entzünden sie sich und bilden Kieselerde. Durch Säuren werden sie nicht angegriffen, während beim Einwirken ätzender Alkalien Wasserstoff entweicht und die entstehende Kieselerde sich mit dem Alkali verbindet z. B. beim Leukon: $SiH^4O^3 + 2KHO = SiK^2O^3 + 2H^2O + H^2$. Saure Eigenschaften besitzen sie nicht, so dass bis jetzt keine niederen Säurehydrate des Siliciums bekannt sind, welche mit Alkalien Salze bilden und z. B. der Ameisensäure entsprechen würden. Es ist jedoch nicht zu vergessen, dass auch die Ameisensäure beim Erhitzen mit einem Aetzalkali kohlensaures Salz und Wasserstoff bildet: $CH^2O^2 + 2KHO = CK^2O^3 + H^2O + H^2$. Die Zersetzung des Leukons ist also dieselbe wie die Zersetzung der Ameisensäure, nur erfolgt sie bei letzterer beim Erhitzen und beim Leukon schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Kohlenstoffverbindungen) in einem besonderen Gebiete der Naturwissenschaften und zwar in der Mineralogie behandelt, so dass an dieser Stelle nur ein kurzer Ueberblick über diese Verbindungen gegeben werden soll. Zunächst beschreiben wir die Kieselerde selbst, da diese in der Natur nicht selten als solche isolirt auftritt und oft ganze Gebirgsmassen bildet, die Quarzgebirge genannt werden. Im wasserfreien Zustande erscheint die Kieselerde in den verschiedensten Gebirgsarten, zuweilen in ausgezeichnet ausgebildeten Krystallen, welche zum hexagonalen Systeme gehören und sechsseitige, zu Pyramiden zugespitzte Prismen darstellen; wenn die Prismen fortfallen, so erscheinen sechsseitige Pyramiden. Die farblosen und durchsichtigen Krystalle, die besonders reine Kieselerde darstellen, werden **Bergkrystalle** genannt. Die prismatischen Bergkrystalle erreichen zuweilen eine sehr bedeutende Grösse und da sie sich durch ihre Unveränderlichkeit, eine grosse Härte und ein starkes Lichtbrechungsvermögen auszeichnen, so werden sie zu Zierrathen, zu Petschaften und dgl. benutzt [12]). Graue oder braune Bergkrystalle werden **Rauchtopase** genannt; ihre Färbung ist durch organische Stoffe bedingt, in deren Gegenwart sie in wässrigen Bildungen entstanden sein müssen. Der Rauchtopas tritt zuweilen in sehr bedeutenden Massen auf und findet dieselbe Verwendung wie Bergkrystall. Als **Amethyst** bezeichnet man Bergkrystalle, welche eine durch Mangan- und Eisenoxyd bedingte Färbung zeigen. Klare Amethyste von reiner Färbung werden als Edelsteine geschätzt. Meistens erscheint der Amethyst in kleinen Krystallen in Höhlungen — Drusenräumen, — welche von anderen Gesteinen, namentlich aber von ebenderselben Kieselerde gebildet

---

12) Der Bergkrystall tritt in zwei verschiedenen Modifikationen auf, die sich sehr leicht durch ihr verschiedenes Verhalten zu polarisirtem Lichte unterscheiden lassen: durch die eine Modifikation wird die Polarisationsebene nach rechts und durch die andere nach links abgelenkt; erstere bildet rechtshemiëdrische und letztere linkshemiëdrische Krystalle. Hierauf beruht die Verwendung des Quarzes zu Polarisationsapparaten. Trotz dieses physikalischen Unterschiedes, der natürlich durch eine verschiedene Vertheilung der Quarzmolekeln bedingt wird, lässt sich in den chemischen Eigenschaften nicht der geringste Unterschied entdecken; sogar der Brechungsindex und die Dichte weisen keinen Unterschied auf. Das spezifische Gewicht des Bergkrystalls, welches, wie aus den zahlreichen und genauen Bestimmungen von Steinheil hervorgeht sehr beständig ist, beträgt 2,66. Da der Bergkrystall sich durch seine Unveränderlichkeit beim Einwirken von Reagentien, seine geringe Hygroskopizität und seine bedeutende Härte auszeichnet, so bietet er ein werthvolles Material dar, welches zu genauen physikalischen Apparaten und namentlich zur Herstellung von normalen Gewichtssätzen benutzt wird. Gewichte aus Bergkrystall sind viel genauer als irgend welche andere Metallgewichte (natürlich unter der Voraussetzung einer genauen Aichung), denn sie leiden weder durch Reibung, noch auch durch atmosphärische Einflüsse und die auf Wägung in der Luft erforderliche Korrektur lässt sich infolge der konstanten Dichte des Bergkrystalls sehr genau ausführen.



werden. Wasserfreie Kieselerde wird ferner in durchsichtigen, nicht krystallinischen Massen angetroffen, welche das gleiche spezifische Gewicht (2,66) wie der Bergkrystall besitzen und unter der Bezeichnung **Quarz** bekannt sind. Zuweilen bildet der Quarz ganze Gebirgsarten, meistens ist er jedoch in anderen Gebirgsarten zwischen verschiedenen Kieselerdeverbindungen vertheilt. Im Granit z. B. ist der Quarz mit Feldspath und ähnlichen Substanzen gemengt. Manche Quarzmassen zeigen so tiefe Färbungen, dass nur ganz dünne, daraus geschnittene Platten durchsichtig sind. Oefters kommen aber auch durchsichtige Quarzmassen vor, die nur schwache, jedoch verschiedene Farben zeigen. Dass der Quarz der Einwirkung des Wassers widersteht, lässt sich in der Natur an ungeheuren Massen ersehen. Wenn Gebirgsarten durch Wasser allmählich zerstört werden, so gehen die darin enthaltenen kieselerdehaltigen Mineralien theils in Lösung, theils in Thon und ähnliche Bildungen über, während der Quarz intakt bleibt und in denselben Körnern auftritt, in welchen er sich in der zerstörten Gebirgsart befand; wenn solche Quarzkörner zuweilen durch mechanische Einflüsse genügend zerkleinert werden, so können sie durch fliessendes Wasser fortgetragen und dann als Sand abgesetzt werden. Die Hauptmasse des **Sandes** besteht meistens aus Quarzkörnern, welche aus ausgewaschenen Gebirgsarten stammen, die durch Wasser zerstört worden sind. Natürlich können im Sande auch andere Gesteine vorkommen, die vom Wasser gar nicht oder nur wenig angegriffen werden, da aber solche Gesteine bei lange andauernder Einwirkung des Wassers dennoch allmählich zerstört werden, so trifft man öfters Sand, der fast aus reinem Quarze besteht. Der gewöhnliche Sand besitzt infolge geringer Beimengungen von eisenhaltigen Mineralien und eisenhaltigem Thone eine gelbe oder rothbraune Farbe. Sehr reiner Sand, sogenannter Quarzsand findet sich übrigens sehr selten; er kennzeichnet sich durch seine Farblosigkeit und dadurch, dass beim Zusammenschütteln desselben mit Wasser, dieses nicht getrübt wird; eine Trübung würde auf beigemengten Thon hinweisen. Beim Zusammenschmelzen mit Basen gibt der Quarzsand ein farbloses Glas; daher wird er als ein werthvolles Material zur Glasbereitung geschätzt. Die Bildung von Sand muss zu allen Lebensperioden unserer Erde stattgefunden haben; die ältesten Sandschichten wurden von neueren Bildungen bedeckt. welche auf dieselben einen Druck ausübten, verschiedene Substanzen drangen (mit dem atmosphärischen Wasser) in den Sand ein, infolge dessen die unteren Schichten sich verdichteten und in steinige Massen. die sogenannten **Sandsteine** übergingen. Die Sandsteine bilden stellenweise ganze Gebirgszüge und werden als ausgezeichnetes Baumaterial verwandt, da sie dem Einfluss der Atmosphäre widerstehen und aus massiven Gebirgsmassen leicht in gros-

sen Stücken von regelmässigen Formen ausgebrochen werden können, was durch ihre Entstehung aus im Wasser abgesetzten Sandschichten zu erklären ist, wie dies soeben beschrieben wurde.

Vollkommen reine und wasserfreie Kieselerde erscheint nicht allein als Bergkrystall und Quarz vom spezifischen Gewicht 2,6, sondern auch in einer andern Form, welche andere chemische und physikalische Eigenschaften besitzt. Diese Modifikation der Kieselerde, deren spezifisches Gewicht 2,2 beträgt, entsteht beim Schmelzen von Bergkrystall und beim Glühen von Kieselerdehydraten[13]). Letztere verlieren schon in schwacher Rothglühhitze alles Wasser und lassen eine äusserst feine, vollkommen amorphe Masse von SiO^2 zurück (welche sich durch Wasser leicht abschlämmen lässt, aber dasselbe nur schwer annimmt). Diese amorphe Kieselerde ist so locker, dass sie schon bei ganz schwachem Aufblasen in Form eines weissen Rauches in die Luft steigt. Sie lässt sich aus Gefässen giessen und nimmt wie eine Flüssigkeit immer eine horizontale Oberfläche an. In der stärksten Hitze lässt sie sich, wie auch der Quarz nicht zum Schmelzen bringen, aber in der Knallgasflamme schmilzt sie zu ebenderselben farblosen Glasmasse zusammen, welche auch beim Schmelzen von Bergstall entsteht. In diesem Zustande besitzt die Kieselerde das spezifische Gewicht 2,2. Beide Modifikationen der Kieselerde sind in Säuren unlöslich, Alkalilauge wirkt, selbst wenn dieselben als Pulver vorliegen, nur äussert langsam und schwach ein; der Bergkrystall widersteht jedoch dieser Einwirkung bedeutend besser als das beim Glühen von Kieselerdehydrat resultirende Pulver. Letzteres lässt sich, wenn auch nur allmählich, so doch vollständig in erwärmter Kalilauge lösen. Durch diese leichtere Löslichkeit zeichnet sich die wasserfreie Kieselerde vom spezifischen Gewich 2,2 vor der Kieselerde aus, deren spez. Gew. 2,6 beträgt. Auch durch Flusssäure wird erstere leichter als letztere in SiF^4 übergeführt. Beim Zusammenschmelzen mit Alkalien verbinden sich beide Modifikationen, wenn sie in Pulverform angewandt werden, leicht mit diesen Basen und bilden eine glasartige Schmelze, welche nichts anderes als ein der Kieselerde als Säure entsprechendes Salz darstellt. Das gewöhnliche Glas ist ein ähnliches Salz, das die Kieselerde mit Alkalien und alkalischen Erden bildet. Wenn letztere fehlen, d. h. wenn die Kieselerde nur mit Alkali zusammengeschmolzen wird, so entsteht lösliches Glas oder sogen. **Wasserglas**. das sich in Wasser lösen lässt. Zur Darstellung von Wasserglas wird Pottasche oder

13) Ausserdem sind Modifikationen bekannt, die in feinen Krystallen erscheinen. Zu diesen gehört das in Steiermark aufgefundene und **Tridymit** genannte Mineral vom spezifischen Gewicht 2,3. Die Krystalle des Tridymits unterscheiden sich sehr deutlich von den Quarzkrystallen, besitzen aber dieselbe Härte, wie letztere. Die Härte des Quarzes gibt nur unbedeutend der des Diamants und des Rubins nach.



Soda, oder besser ein Gemisch derselben (das leichter schmilzt) mit feinem Sande zusammengeschmolzen. Noch besser und vollständiger erfolgt die Sättigung der Alkalien durch die Kieselerde, wenn man die Alkalihydrate in Lösung auf Kieselerdehydrate einwirken lässt, welche in der Natur vorkommen, wie z. B. der Tripel oder Kieselguhr, welche aus den mikroskopischen Kieselpanzern von Infusorien bestehen und zuweilen in Form von Sandmassen bedeutende Lager bilden. Der Tripel wird zum Poliren benutzt (Polirschiefer), und zwar nicht allein seiner Härte wegen, sondern auch theils infolge der zugespitzten Formen der mikroskopischen Kieselpanzer, die jedoch keine scharfen Kanten besitzen und daher beim Poliren von Metallen nicht kratzen, wie dies der Sand thut. Wenn Tripel in einem Dampfkessel unter Druck mit Natronlauge (oder Kalilauge) erhitzt wird, so löst er sich, da er aus Kieselerdehydrat vom spezifischen Gewicht 2,2 mit einem geringen Wassergehalt besteht [14]). In den auf diese Weise entstehenden Lösungen ist das Verhältniss zwischen dem Gehalt an Kieselerde und Alkali ein verschiedenes. Um einen möglichst grossen Kieselerdegehalt zu erreichen, muss man der Lösung während des Erwärmens Kieselerdehydrat zusetzen. Letzteres entsteht, wenn zu irgend einer Lösung, die Kieselerde und ein Alkali enthält, allmählich Salz- oder Schwefelsäure zugesetzt wird. Wenn hierbei

14) Die natürlich vorkommende Kieselerde erscheint gleichfalls in zwei Modifikationen. Opale und Tripel (Infusorienerde) besitzen das spezifische Gewicht 2,2 und lösen sich relativ leicht in ätzenden Alkalien und in Flusssäure. Chalcedone, Feuersteine, Achate und andere Kieselerdearten, die zweifellos aus wässrigen Lösungen entstanden sind, enthalten öfters noch Wasser zeigen das spezifische Gewicht 2,6 und entsprechen ihrer schweren Löslichkeit nach dem Quarze. Dieselbe Modifikation der Kieselerde durchtränkt zuweilen die Holzcellulose und bildet eine der gewöhnlichsten Form versteinerter Hölzer, denen man die Kieselerde durch Flusssäure entziehen kann. Aus der nach dem Behandeln mit dieser Säure zurückbleibenden Cellulose lässt sich deutlich ersehen, dass die Kieselerde im löslichen Zustande in die Holzzellen eingedrungen sein muss. in denen sie sich als Hydrat abgesetzt hat, welches dann durch Wasserverlust in die Kieselerde vom spezifischen Gewicht, 2,6 übergegangen ist. Die Kieselerdestalaktiten einiger Höhlen sind gleichfalls aus wässrigen Lösungen entstanden und besitzen dennoch das spezifische Gewicht 2,6. Da unter Chalcedonen öfters Amethystkrystalle vorkommen und da Friedel und Sarrassin (1879) durch Erhitzen von Wasserglas mit überschüssigem Kieselerdehydrat in verschlossenem Gefässe künstlichen Bergkrystall dargestellt haben. so ist es zweifellos, dass auch der Bergkrystall selbst aus Kieselerdegallerte in wässriger Lösung entstanden sein muss. Chrustschow erhielt Bergkrystalle direkt aus löslicher Kieselerde. Aus dem Kieselerdehydrate kann folglich sowol die Modifikation vom spezifischen Gewicht 2,2, als auch die beständigere Modifikation vom spezif. Gewicht 2,6 entstehen; beide erscheinen amorph und krystallinisch, sowol mit einem geringen Gehalt an Wasser, als auch wasserfrei. Um das soeben Beschriebene zum Verständnisse zu bringen, muss man annehmen, dass die Kieselerde dimorph ist. Die Ursache des Dimorphismus ist in dem verschiedenen Polymerisations-Grade der Kieselerde zu suchen.



eine gewisse Vorsicht beobachtet wird und die Kieselerdelösung stark genug ist, so erstarrt die ganze Masse zu einer Gallerte, denn das **Kieselerdehydrat** scheidet sich aus seinen Salzen beim Einwirken von Säuren in dieser Form aus. Der Zersetzung entspricht die typische Gleichung: $Si(ONa)^4 + 4HCl = 4NaCl + Si(OH)^4$. Das sich ausscheidende Hydrat $Si(OH)^4$ verliert leicht einen Theil seines Wassers und bildet eine Gallerte, welche die ganze Masse zum Erstarren bringt, wenn nur die Lösung konzentrirt genug ist [15]).

15) Die angeführte Gleichung entspricht nicht der wirklichen Reaktion, denn erstens besitzt die Kieselerde in hohem Grade die Fähigkeit, in verschiedenartige Verbindungen mit Basen einzugehen, worin sie sogar die Molybdän- und Wolframsäure übertrifft, infolge dessen die Formel $SiNa^4O^4$ nicht genau, sondern gleichsam nur schematisch ist. Zweitens bildet die Kieselerde auch verschiedene Hydrate. Die Lösungen enthalten daher gewöhnlich nicht $Si(ONa)^4$, sondern verschiedene Verbindungsstufen der Kieselerde mit Basen, und das sich ausscheidende Hydrat hat man in Wirklichkeit nicht mit einem so hohen Gehalt an Wasser, der der Formel $Si(OH^4)$ entsprechen würde, erhalten, sondern immer mit einem geringeren. Dieses in Wasser unlösliche gallertartige Hydrat kann sich (wenn es noch nicht getrocknet ist) in einer Sodalösung lösen (nach dem Trocknen wird es unlöslich). Die Zusammensetzung des an der Luft getrockneten Hydrats entspricht den gewöhnlichen Salzen der Kohlensäure, seine Formel ist folglich SiH^2O^3 oder $SiO(OH)^2$. Bei gleichmässig fortgesetztem Erwärmen scheidet sich das Wasser allmählich aus und es entstehen verschiedene Hydratationsstufen von der Zusammensetzung $SiH^2O^3nSiO^2$ oder allgemeiner $nSiO^2mH^2O$, wobei $m < n$ ist. Die Existenz solcher Hydrate muss nothwendigerweise angenommen werden, da die verschiedenartigsten Verbindungsstufen der Kieselerde mit Basen bekannt sind. Diese Eigenthümlichkeit der Kieselerde ist durchaus keine exklusive, denn ähnliche Erscheinungen treffen wir auch bei der Molybdän- und Wolframsäure (vergl. weiter unten). Die Zusammensetzung des Kieselerdehydrats, das bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet ist, nähert sich der Formel $H^4Si^3O^8 = (H^2SiO^3)^2SiO^2$; bei 60° verliert es noch mehr Wasser und enthält folglich mehr Kieselerde; bei 100° ist die Zusammensetzung des Hydrats $SiH^2O^3 2SiO^2$ und wird es bei 250° getrocknet, so entspricht das entstehende Hydrat der Formel $SiH^2O^3 7SiO^2$. Wenn man das Wasser als Base, d. h. als Konstitutionswasser betrachtet, so erscheint das erste Hydrat, $SiO^2 2H^2O$, als Monosilikat, das den kieselsauren Salzen von der Zusammensetzung $(RO)^2SiO^2$ entspricht, während das bei 100° entstehende Hydrat ein den Salzen $RO 3SiO^2$ entsprechendes Hexasilikat ist.

Nach Hager (1888) entsteht beim Zersetzen von $CaSiO^3$ durch Salzsäure ein krystallinisches Hydrat von der Zusammensetzung $H^2SiO^3 3H^2O$.

Diese, sowie die vorhergehenden Daten, weisen auf die komplexe Zusammensetzung der Molekeln der wasserfreien Kieselerde hin. Das Hydrat $Si(OH)^4$ ist höchst unbeständig und geht leicht in $SiO(OH)^2$ über, welches ebenso leicht noch mehr Wasser verliert und Hydrate von der Zusammensetzung $(SiO^2)^n (H^2O)^m$ bildet, wobei m immer kleiner und kleiner als n wird. In den natürlich vorkommenden Kieselerdehydraten geht dieser Verlust an Wasser ganz kontinuirlich und so zu sagen unmerklich so weit, dass n unvergleichlich grösser als m wird und zuletzt entsteht wasserfreie Kieselerde, und zwar in zwei Modifikationen: vom spezifischen Gewicht 2,6 und 2,2. Der Zusammensetzung $(SiO^2)^{10}H^2O$ entspricht noch ein Gehalt an 2,9 pCt Wasser; in vielen natürlich vorkommenden Hydraten ist derselbe noch geringer. Es sind z. B. Opale bekannt, die nicht mehr als 1 pCt Wasser enthalten, während in anderen der Wassergehalt auf 7 und sogar 10 pCt steigt. Da das gallertartige Kieselerdehydrat das künstlich dargestellt wird, nach

In Wasser sind weder die beiden Modifikationen der wasserfreien Kieselerde, noch die verschiedenen, natürlich vorkommenden, gallertartigen Hydrate direkt löslich. Dennoch ist die Kieselerde auch in wasserlöslichem Zustande, als **lösliche Kieselerde** bekannt, welche auch in der Natur vorkommt. Geringe Mengen löslicher Kieselerde finden sich in jedem Wasser. Einige Mineralquellen, und besonders heisse Quellen, von denen die Geiser in Island und im Nordamerikanischen Nationalparke (am Yellowstone-Fusse) am bekanntesten sind, enthalten grössere oder geringere Mengen von Kieselerde in Lösung. Wenn solches Wasser z. B. in **Holz** eindringt, es durchtränkt und hierbei die gelöste Kieselerde absetzt, so **versteinert** das Holz. Aus ähnlichen Lösungen entstehen auch die Kieselerdestalaktiten und verschiedene andere Kieselerde-Bildungen, indem sich unter verschiedenen Bedingungen aus der wässrigen Lösung zunächst Kieselerdegallerte ausscheidet, welche allmählich Wasser verliert und in steinartige Massen übergeht. Auch das Auftreten von Kieselerde in den Pflanzen und den niederen Organismen, welche einen Kieselpanzer besitzen, erklärt sich in der Weise, dass diese sowie die Pflanzen (durch ihre Wurzeln) kieselerdehaltige Lösungen aufnehmen, welche fortwährend in der Natur entstehen. In bedeutender Menge lagert sich Kieselerde in den Grasgewächsen, den Schachtelhalmen und namentlich im Bambusrohr ab.

Das Kieselerdehydrat ist ein Kolloid, als dessen Hydrogel das unlösliche gallertartige Hydrat der Kieselerde erscheint, während die lösliche Kieselerde das Hydrosol darstellt (Kap. 17). Beide Modifikationen lassen sich leicht aus Wasserglas erhalten. Dieselben Substanzen, d. h. wässrige Lösungen von Wasserglas und Säuren können in ein und demselben Verhältnisse angewandt sowol gallertartige, als auch lösliche Kieselerde bilden, je nachdem beim Mischen der Lösungen verfahren wird. Wenn *zu einer alkalischen Kieselerdelösung* allmählich unter fortwährendem Umrühren die Säure *zugesetzt* wird, so tritt ein Moment ein, in welchem die ganze Masse zu einer Gallerte, zu Hydrogel, erstarrt; das Kieselerdehydrat scheidet sich hierbei aus alkalischer Lösung aus und wird unlöslich. Wenn aber umgekehrt

dem Trocknen das Aussehen und viele Eigenschaften der natürlichen Opale besitzt und da es ebenso kontinuirlich und leicht Wasser verliert, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass der Uebergang von $(SiO^2)^n(H^2O)^m$ in die wasserfreie, amorphe und krystallinische Kieselerde allmählich vor sich geht. Es ist dies aber nur dann möglich, wenn *n* eine bedeutende Grösse erreicht, daher muss in den Hydraten die Kieselerde-Molekel zweifellos komplizirt sein, infolge dessen auch die wasserfreie Kieselerde vom spezifischen Gewichte 2,2 und 2,6 nicht aus SiO^2, sondern aus der komplexen Molekel Si^nO^{2n} bestehen wird. Die Kieselerde besitzt also eine polymere Struktur, nicht die einfache, welche durch die Formel SiO^2 ausgedrückt wird.

verfahren wird, d. h. wenn die Wasserglaslösung in die *Säure gegossen wird* oder wenn das Wasserglas mit einer grösseren Säuremenge auf einmal versetzt wird. so tritt die frei werdende Kieselerde in saurer Lösung auf und bleibt als lösliches Hydrat, als Hydrosol, gelöst [16]).

Aus der Lösung des Kieselerdehydrosols, welche man durch Mischen überschüssiger Salzsäure mit Wasserglas herstellt, lässt sich sowol die Säure HCl, als auch das Salz NaCl mittelst Dialyse entfernen [17]), wie dies zuerst von Graham (im Jahre 1861) ausgeführt wurde, welcher den Begriff des Kolloids feststellte und überhaupt zahlreiche andere wichtige chemische Untersuchungen ausführte. In den Dialysator, d. h. das mit einer Membran verschlossene Gefäss, bringt man die Flüssigkeit, in welcher die Säure, das Salz und die Kieselerde sich in Lösung befinden, während in das den Dialysator umgebende Gefäss Wasser gegossen wird, das von Zeit zu Zeit zu erneuern ist. Dass durch die Membran verschiedene Substanzen mit ungleicher Geschwindigkeit durchdringen lässt sich folgendermassen veranschaulichen; das Durchdringen durch die Membran erfolgt in beiden Richtungen und wenn auf beiden Seiten derselben die Lösung die gleiche Konzentration besitzt, so wird auch in einer bestimmten Zeit von beiden Seiten aus die gleiche Anzahl von Partikelchen der gelösten Substanz durch die Membran gehen. Wenn aber der Gehalt an gelöster Substanz auf beiden Seiten der Membran verschieden ist, so wird das ganze System das Bestreben zeigen ins Gleichgewicht zu kommen, d. h.

---

16) In Gegenwart von überschüssiger Säure lässt sich die Kieselerde leichter in Lösung halten da die Kieselerdegallerte, die nach der oben beschriebenen Methode dargestellt, aber nicht bis auf 60° erwärmt wurde, die also mehr Wasser enthält als das Hydrat H^2SiO^3. in säurehaltigem Wasser sich leichter. als in reinem Wasser löst. Dieser Umstand weist scheinbar auf die schwach entwickelte Fähigkeit der Kieselerde, sich mit Säuren zu verbinden, hin und man könnte sogar annehmen, dass in solchen Lösungen das Kieselerdehydrat sich in Verbindung mit dem Ueberschuss der Säure befinde. wenn nicht Graham vollkommen säurefreie lösliche Kieselerde dargestellt hätte und wenn in der Natur nicht ebensolche säurefreie Lösungen vorkommen würden. Jedenfalls lässt sich aus mit Wasser verdünntem Wasserglase eine ziemlich konzentrirte Lösung von freier Kieselerde oder Kieselsäure darstellen, welche aber auch Chlornatrium und den Ueberschuss der angewandten Säure enthalten wird. Wenn man eine solche Lösung an der Luft oder in einem verschlossenen Gefässe, sowie auch unter verschiedenen anderen Bedingungen stehen lässt, so scheidet sich mit der Zeit von selbst unlösliche Kieselerdegallerte aus; die lösliche Form der Kieselerde ist also ebenso wenig beständig, wie die lösliche Form der Thonerde. Die analogen Formen der Molybdän- und Wolframsäure lassen sich erwärmen, eindampfen und längere Zeit hindurch aufbewahren, ohne dass die Umwandlung der löslichen Form in die unlösliche stattfindet.

17) Vergl. Seite 73, Anm. 18. In den Dialysator giesst man die mit überschüssiger Salzsäure vermischte Wasserglas-Lösung und in das äussere Gefäss Wasser, welches beständig erneuert wird. Auf diese Weise werden NaCl und HCl allmählich entfernt und im Dialysator bleibt das Hydrosol zurück.



die gelöste Substanz wird von der Seite aus, wo sie sich in grösserer Menge befindet, durch die Membran auf die andere Seite zu dringen suchen, wo sie fehlt oder nur in geringer Menge enthalten ist. Die Fähigkeit Membranen zu durchdringen, welche in Wasser aufquellen, kommt allen in Wasser löslichen Stoffen zu, aber die Geschwindigkeit des Durchdringens ist verschieden, so dass mittelst des Dialysators verschiedene Stoffe wie durch ein Sieb getrennt werden können, denn einige durchdringen die Membran schnell, andere nur langsam. Metallchloride und HCl gehören zu den Krystalloiden, welche leicht durch Membranen dringen. In dem oben erwähnten Beispiele werden daher aus dem Dialysator in das ihn umgebende Wasser Chlorwasserstoff und Chlornatrium mit relativ grosser Geschwindigkeit gelangen, während die wässrige Lösung der kolloidalen Kieselerde wol auch durch die Membran dringen wird, jedoch unvergleichlich langsamer, so dass man durch wiederholtes Erneuern des Wassers im äusseren Gefässe alle Chlorverbindungen dem Dialysator entziehen kann, in welchem dann nur eine Lösung von Kieselerde zurückbleibt. Diese Entziehung kann so vollständig sein, dass in einer dem Dialysator entnommenen Probe selbst salpetersaures Silber keinen Niederschlag hervorruft. Graham erhielt auf diese Weise lösliche Kieselerde, welche deutlich sauer reagirte. Doch die saure Reaktion verschwindet schon beim Versetzen mit einer ganz geringen Menge von Alkali: auf 10 Molekeln gelöster Kieselerde genügt schon eine Molekel Alkali, um der Flüssigkeit eine alkalische Reaktion zu ertheilen. Eine solche Kieselerdelösung wird mit der Zeit trübe (sie gerinnt, koagulirt); dasselbe geschieht beim Erwärmen, beim Verdunsten unter dem Rezipienten der Luftpumpe u. s. w. — das Hydrosol geht in Hydrogel, das lösliche Hydrat in das gallertartige über.

Es existirt also ausser der gallertartigen Form des Kieselerdehydrats noch eine in Wasser lösliche Modifikation, wie dies auch bei der Thonerde der Fall ist. Solche sich leicht ändernde Eigenschaften und ganz dasselbe Verhalten zum Wasser zeigt auch eine ganze Reihe anderer Stoffe, welche in der Natur eine grosse Bedeutung haben. Besonders zahlreich sind diese Stoffe unter den organischen Verbindungen und namentlich in denjenigen Klassen derselben, welche das Hauptmaterial zur Bildung der Thier- und Pflanzenkörper liefern. Es genügt hier z. B. an den Leim zu erinnern, der als Tischlerleim, Gelatine und andere Leimsorten, wie in Form von Gallerte und Gelée allgemein bekannt ist. In Lösung wird der Leim als Klebmittel benutzt und in unlöslichem Zustande geht er in die Zusammensetzung der Haut und der Knochen ein. Diese verschiedenen Zustände des Leims sind den verschiedenen Zuständen der Kieselerde ganz analog. Die Fähigkeit zur Bildung von Gallerte ist dieselbe wie bei der Kiesel-

erde und auch die Klebrigkeit der beiden Stoffe ist die gleiche, denn die lösliche Kieselerde klebt ebenso wie eine Leimlösung. Dasselbe Verhalten zeigen: Stärke, Gummi, Eiweiss und eine ganze Reihe von anderen ähnlichen Stoffen. Die Membranen, welche zur Dialyse benutzt werden, sind gleichfalls unlösliche, gallertartige Formen von Kolloiden. Die Körper der Thiere und Pflanzen bestehen aus einer ähnlichen, in Wasser unlöslichen Masse, welche der Gallerte des unlöslichen Kieselerdehydrats oder des Leimes entspricht. Das beim Kochen von Eiern gewonnene Eiweiss erscheint als typische Form des gallertartigen Zustandes, in welchem solche Stoffe im Thierkörper auftreten. Aus diesen wenigen Beispielen lässt sich bereits ersehen, von welcher Bedeutung die Umwandlungen, die sich an der Kieselerde so scharf beobachten lassen, für die Gesammtheit vieler Naturerscheinungen sind. Die sich hierauf beziehenden Thatsachen, welche in den Jahren 1861—1864 von Graham beobachtet wurden, gehören daher zu den wichtigsten Errungenschaften zur Aufklärung der Bildung organischer Formen. Der leichte Uebergang aus dem Hydrogel in das Hydrosol ist die erste Bedingung, welche die Entwickelung von Organismen ermöglicht. Das Blut enthält Hydrosole, während der Körper, die Muskeln und Gewebe, besonders an der Oberfläche des Körpers aus Hydrogelen derselben Stoffe bestehen. Bei der Entstehung von Geweben aus Blut gehen Hydrosole in Hydrogele über [18]). Zu den Grundeigenschaften aller Kolloide gehören: ihre Eigenschaft nicht zu krystallisiren und die Fähigkeit unter dem Einfluss von augenscheinlich schwachen Reagentien aus dem löslichen Zustande in den unlöslichen überzugehen und gallertartige Hydrogele zu bilden [19]).

Nach ihrer **Eigenschaft Salze zu bilden** steht die Kieselerde in der Reihe der Oxyde gerade an der Grenze der Säuren, an derselben Stelle, an welcher die Thonerde sich bei den Basen befindet; das Thonerdehydrat erscheint als Repräsentant der schwächsten Basen und das Kieselerdehydrat als eine der am wenigsten chemische

---

18) Ein analoger Vorgang findet in den Pflanzen statt; wenn dieselben z. B. für das nächste Jahr einen Vorrath an Material ansammeln, so dringen die Hydrosole enthaltenden Lösungen aus den Blättern und Stengeln in die Wurzeln und andere Theile ein, in welchen die Umwandlung der Hydrosole in Hydrogele erfolgt, d. h. in die unlösliche, schwer veränderliche Form, die sich bis zur neuen Entwickelungsperiode im nächsten Frühling hält. Dann entstehen aus dieser Form von Neuem Hydrosole, die wieder in die Pflanzensäfte eintreten und als Material zur Entwickelung der Hydrogele dienen, welche in den Blättern und anderen Theilen der Pflanzen enthalten sind.

19) Die Kolloide besitzen eine komplizirtere chemische Zusammensetzung, d. h. ein grösseres Molekulargewicht und ein grösseres Molekularvolum, infolge dessen sie durch Membranen nicht durchdringen und in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften leicht Aenderungen erleiden. Allen Kolloiden fehlt eine scharf hervortretende chemische Energie, sie sind meistens schwache Säuren.

Energie besitzenden Säuren (wenigstens in Gegenwart von Wasser, d. h. in wässriger Lösung). Dennoch treten in der Thonerde die basischen Eigenschaften vollkommen deutlich hervor, in der Kieselerde dagegen ausschliesslich die Säureeigenschaften. Wie alle schwachen Säureoxyde kann die Kieselerde wenig beständige, salzartige Substanzen bilden, welche in Wasser sehr leicht durch andere Säuren zersetzt werden; trotzdem geht sie aber in Gegenwart von Wasser mit anderen Säuren nicht in Verbindungen ein, während die Thonerde, die mit Säuren salzartige Körper bildet, gleichzeitig auch die Fähigkeit besitzt, wie alle schwach basischen Oxyde, sich noch mit Alkalien zu verbinden. Die Salze der Kieselerde (Kieselsäure) sind nach den verschiedensten Typen zusammengesetzt, und darin liegt die wichtigste Eigenthümlichkeit derselben. Die Salze der Salpeter- oder Schwefelsäure treten in einer, zwei, drei ziemlich konstanten Formen auf, während bei solchen Säuren, wie die Kieselsäure, die Zahl dieser Formen sehr gross, dem Anschein nach, sogar unbegrenzt ist. Es beweisen dies namentlich die in der Natur verbreiteten kieselsauren Mineralien, welche verschiedene Basen in Verbindung mit Kieselerde enthalten, und zwar in der Weise, dass ein und dieselbe Base öfters die verschiedenartigsten Verbindungsstufen bildet. Wie schwache Basen, ausser den neutralen Salzen noch basische bilden können, d. h. neutrale Salze + der schwachen wasserhaltigen (oder wasserfreien) Base, so bilden auch schwache Säureoxyde (jedoch nicht alle), ausser den neutralen Salzen, noch saure Salze, d. h. neutrale Salze + der Säure (Anhydrid oder Hydrat). Zu solchen Säuren gehören die Bor-, Phosphor-, Molybdänsäure, sogar die Chromsäure und besonders die Kieselsäure. Alle diese Säuren sind nicht flüchtig.

Zur Aufklärung dieser Verhältnisse erinnern wir zunächst an die Existenz der vielen Kieselerdehydrate [20]) und lenken sodann

---

20) Es befindet sich dies in Uebereinstimmung mit der allgemein angenommenen Vorstellung über das Verhältniss zwischen Salzen und Säuren, ist aber für die Erforschung der Kieselerdeverbindungen von geringem Nutzen, denn: 1) Hydrate sind nichts anderes als Wasserstoffsalze, infolge dessen sie in demselben Verhältniss zu einander stehen müssen, wie die Salze. 2) Das Hydrat von der Zusammensetzung $SiO^2 2H^2O$ ist fast unbekannt, ebenso wie Verbindungen von SiO^2 mit einer grösseren Menge von H^2O; dagegen existiren Salze, die einen noch grösseren Gehalt an Basen aufweisen. Es wird also eigentlich eine Erklärung der Fähigkeit von $(SiO^2)^n$ sich mit $(RO)^m$ zu verbinden nothwendig, wobei n grösser als m und $R = H^2$ sein kann. Das Verständniss können hier die Daten erleichtern, welche man bei der Untersuchung von Kohlenstoffverbindungen erhalten hat, und zwar zunächst in Bezug auf das Glykol. Als Glykol bezeichnet man die Verbindung $C^2H^6O^2$, welche sich vom gewöhnlichen Alkohol C^2H^6O nur dadurch unterscheidet, dass sie ein Sauerstoffatom mehr enthält, und welche als Hydrat mit zwei Hydroxylen zu betrachten ist. denn beide Hydroxyle lassen sich der Reihe nach durch Chlor ersetzen und in beiden kann der Wasserstoff durch Natrium und verschiedene Säuerereste ersetzt werden. Die Zusammensetzung des Glykols muss daher durch die Formel $C^2H^4(OH)^2$

die Aufmerksamkeit auf die Analogie der Kieselerdeverbindungen mit den Metalllegirungen. Die Kieselerde ist ein Oxyd, welches dasselbe Aussehen und in vielen Beziehungen dieselben Eigenschaften besitzt, wie die Oxyde, die sich mit ihr verbinden. Wenn nun zwei Metalle homogene Legirungen bilden können, in welchen sie als bestimmte oder unbestimmte Verbindungen auftreten, so ist natürlich auch die Annahme zulässig, dass analoge Oxyde dieselbe Fähigkeit, mit einander Legirungen zu bilden, besitzen können. Solche Legirungen sehen wir in der That in den unbestimmten, amorphen Massen des Glases, der Lava. der Schlacken und vieler anderen analogen kieselerdehaltigen Stoffe, welche keine bestimmten Verbindungen enthalten, dennoch aber vollkommen homogen sind. Aus diesen homogenen Massen können sich bei langsamem Abkühlen und unter manchen anderen Bedingungen zuweilen, aber nicht immer, bestimmte krystallinische Verbindnngen ausscheiden, ebenso wie aus Metalllegirungen zuweilen bestimmte Legirungen der Metalle auskrystallisiren. In derselben Weise muss wol auch zum Theil in der Natur die Bildung der Krystalle von Mineralien vor sich gegangen sein. Ob nun durch Wasser oder durch Feuer, jedenfalls aber in flüssigem Zustande, müssen die Oxyde, welche die Erdrinde und deren krystallinische Mineralien bilden, mit einan-

---

ausgedrückt werden. Um die bereits erforschte Entstehung der sogenannten Polyglykole aus dem Glykole zu verstehen, ist nur in Betracht zu ziehen, dass dem Glykole als einem Hydrate ein Anhydrid von der Zusammensetzung C^2H^4O, das sogen. Aethylenoxyd, entspricht, welches C^2H^6 darstellt, wo zwei Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind. Das Aethylenoxyd ist nicht das einzige, wol aber das einfachste Anhydrid des Glykols, da $C^2H^4O = C^2H^4(OH)^2 - H^2O$ ist. Möglich und auch in Wirklichkeit dargestellt sind verschiedene andere Glykolanhydride von der Zusammensetzung $nC^2H^4(OH)^2 - (n-1)\ H^2O = (C^2H^4)^nO^{n-1}(OH)^2$. Diese unvollständigen Anhydride des Glykols, die **Polyglykole**, enthalten, wie auch das Glykol selbst, noch Hydroxyle und besitzen daher denselben Alkoholcharakter wie dieses. Die Polyglykole entstehen auf verschiedene Weise und unter anderem auch bei der direkten Vereinigung von Aethylenoxyd mit Glykol, nach der Gleichung: $C^2H^4(OH)^2 + (n-1)C^2H^4O = (C^2H^4)^nO^{n-1}(OH)^2$. Theoretisch wichtig ist es, dass diese Glykole unzersetzt destillirt werden können und dass die oben angegebene allgemeine Formel in der That dem Molekulargewichte entspricht. Es liegt hier folglich eine direkte Vereinigung von Anhydrid mit Hydrat vor, die sich dazu noch wiederholt. Durch die Formel A^nH^2O lässt sich die Zusammensetzung des Glykols und der Polyglykole am einfachsten in Bezug auf das Aethylenoxyd ausdrücken, wenn letzteres durch A bezeichnet wird. Wenn $n = 1$ ist, so erhält man das Glykol und wenn n grösser als 1 ist, so ergeben sich Polyglykole. In demselben Verhältnisse stehen die Salze und Hydrate der Kieselerde zu der Kieselerde selbst, wenn man durch A die Kieselerde bezeichnet und annimmt, dass auch H^2O m mal in die Zusammensetzung eingehen kann. Diese Annahme von **Polykieselsäuren** fällt mit der Vorstellung von der Polymerisation der Kieselerde zusammen. Schon Laurent setzte, ausser der Kieselerde SiO^2, noch die Existenz von mehreren polymeren Formen: Si^2O^4, Si^3O^6 und ähnlichen voraus. Durch den Buchstaben n sollen in der oben angeführten Formel offenbar ähnliche polymere Formen bezeichnet werden.

der zusammengetroffen sein. Ursprünglich bildeten sich formlose Massen wie Lava, Glas und Schlacken, aus welchen dann allmählich oder auch plötzlich bestimmte Verbindungen mancher der darin enthaltenen Oxyde entstanden. Dieser Vorgang ist vollkommen analog der Bildung krystallinischer, bestimmter Verbindungen aus homogenen Metalllegirungen [21]) unter gewissen Bedingungen

---

21) Der salzartige Charakter solcher Legirungen wird gewöhnlich gar nicht in Betracht gezogen, obgleich z. B. die Legirung von Natrium und Zink, im weitesten Sinne des Wortes, vielen Reaktionen nach ein Salz ist, denn es unterliegt denselben doppelten Umsetzungen wie Phosphor- oder Schwefelnatrium, welche deutlich salzartige Eigenschaften besitzen. Phosphornatrium bildet beim Erwärmen mit Aethyljodid — Aethylphosphin und die Legirung von Zn und Na — Zinkäthyl, indem das Element (P, S, Zn), das mit dem Natrium in Verbindung war, sich mit dem Jod verbindet: $RNa + EtJ = REt + NaJ$. Die Legirung von Natrium und Zink ist also eine salzartige Substanz in demselben Sinne wie das Schwefelnatrium. Lässt man Na der Reihe nach sich mit C, S, P, As, Sb, Sn, Zn verbinden, so gelangt man zu Substanzen, denen das gewohnliche Aussehen der Salze immer mehr und mehr abgeht. Wenn man die Legirung von Na mit Zn nicht als Salz bezeichnen darf, so kann diese Bezeichnung auch dem Na^2S, der Verbindung von Na mit P u. s. w. nicht beigelegt werden. Ferner ist zu beachten, dass Na mit Cl nur eine Verbindung bildet (mit O höchstens drei), mit S—fünf, mit P wahrscheinlich mehr und mit Sb natürlich eine noch grössere Anzahl; je ähnlicher dem Na das sich mit ihm verbindende Element ist, in desto verschiedenartigeren Verhältnissen können sich die beiden Elemente mit einander verbinden, desto geringere Aenderungen erleiden die Eigenschaften der entstehenden Verbindungen und desto mehr nähern sich diese letzteren den Verbindungen, welche als unbestimmte chemische Verbindungen bezeichnet werden. In diesem Sinne sind auch die aus der Kieselerde und anderen Oxyden bestehenden Verbindungen — Salze, indem das Oxyd gewissermaassen dieselbe Rolle spielt, wie das Natrium in den oben angeführten Beispielen, während der Kieselerde die Rolle des Säureelementes zukommt, welche in den vorhergehenden Beispielen das Zink, der Phosphor, Schwefel u. s. w. spielten. Diese Vergleichung der Kieselerdeverbindungen mit den Legirungen bietet den grossen Vortheil, dass dadurch in eine Kategorie die ihrer Zusammensetzung nach einander so ähnlichen bestimmten und unbestimmten Kieselerdeverbindungen gebracht werden. d. h. krystallinische Substanzen, wie einige Mineralien. und amorphe, welche in der Natur nicht selten vorkommen und welche künstlich als Glas, Schlacken, Email u s. w. dargestellt werden.

Wenn die Kieselerdeverbindungen den Metalllegirungen analoge Substanzen sind, so muss: 1) die chemische Bindung der sie bildenden Oxyde eine schwache sein, wie überhaupt in Verbindungen, welche durch ähnliche Substanzen gebildet werden. In Wirklichkeit werden auch die meisten der natürlich vorkommenden komplexen Kieselerdeverbindungen durch so schwache Reagentien wie Wasser und Kohlensäure, wenn auch nur langsam, so doch allmählich zersetzt. 2) Muss bei der Entstehung von Kieselerdeverbindungen, ebenso wie bei der Bildung von Legirungen, keine bedeutende Volumänderung stattfinden. Wenn man z. B. die Zusammensetzung des Feldspaths, dessen spezifisches Gewicht 2,6 ist, durch die Formel $K^2OAl^2O^36SiO^2$ ausdrückt, so ergibt sich das Volum desselben aus $556,8 : 2,6 = 214$. Da nun das Volum von $K^2O = 35$, von $Al^2O^3 = 26$ und von $SiO^2 = 22,6$, so beträgt die Summe der Volume der den Feldspath bildenden Oxyde : $35 + 26 + 6 . 22.6 = 196.6$. Diese Zahl kommt also dem Volum des Feldspaths sehr nahe und zeigt an, dass bei der Bildung des Feldspaths eine geringe Zunahme im Volum erfolgt, keine Kontraktion, was meistens der Fall ist, wenn Verbindungen unter dem Ein-

(z. B. beim Abkühlen von Legirungen und beim Ausscheiden von Metallen aus wässrigen Lösungen). Jedenfalls besteht zwischen Kieselerde und Basen ein geringerer Unterschied, als zwischen Basen und solchen Anhydriden, wie z. B. die Anhydride der Schwefel- oder sogar der Kohlensäure, wie dies aus der Vergleichung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kieselerde und verschiedener Oxyde zu ersehen ist. Am meisten nähert sich der Kieselerde die Thonerde, und zwar nicht nur als Hydrat, sondern auch im wasserfreien Zustande; sogar die Krystallformen der Kieselerde und der Thonerde zeigen eine gewisse Uebereinstimmung. Beide Körper besitzen eine grosse Härte, krystallisiren im hexagonalen System, sind durchsichtig, sehr beständig, nicht flüchtig, unschmelzbar — zeigen also eine sehr weit gehende Aehnlichkeit; infolge dessen können sie auch, wie zwei einander ähnliche Metalle, viele verschiedenartige Verbindungsstufen bilden. Isomorphe Gemische, d. h. solche, in welchen Oxyde, die ihren Eigenschaften und ihrem chemischen Charakter nach einander ähnlich sind, sich gegenseitig ersetzen, werden in Mineralien sehr häufig angetroffen. Die Erforschung dieser Mineralien ergab die Hauptstütze des Isomorphismus. In einer ganzen Reihe von Mineralien findet man z. B., dass Kalk und Magnesia sich gegenseitig in den verschiedensten Verhältnissen ersetzen. In derselben Weise ersetzen sich Kali und Natron, Thonerde und Eisenoxyd, Mangan- und Eisenoxydul u. s. w. Uebrigens geht die Bildung solcher isomorpher Gemische gewöhnlich nur bis an bestimmte, ziemlich eng gesetzte Grenzen, über welche hinaus Aenderungen in der Form und den Eigenschaften eintreten. Hiermit soll gesagt sein, dass der Kalk nicht immer vollständig, sondern oft nur in kleinen Mengen durch Magnesia oder Mangan- oder Eisenoxydul ersetzt wird, wenn die krystallinische Form unverändert bleibt. Dasselbe bezieht sich auch auf das Kalium, das durch Natrium und Lithium theilweise, nicht aber vollständig ersetzt wird. Bei vollständiger Ersetzung ändert sich oft (jedoch nicht immer) die ganze Natur der Substanz: der Enstatit (oder Bronzit) z. B. ist ein rhombisch krystallisirendes Bisilikat von der Zusammensetzung $MgSiO^3$, in welchem ein kleiner Theil des Mg durch Ca ersetzt ist. Bei vollständiger Ersetzung entsteht der Wollastonit $CaSiO^3$, der monoklin krystallisirt, bei

fluss starker Affinitäten entstehen. Beim Feldspath lässt sich folglich dasselbe beobachten, wie bei Lösungen und Legirungen, wo schwache Affinitäten in Wirkung treten. In derselben Weise befindet sich auch das spezifische Gewicht des Glases in direkter Abhängigkeit vom spezifischen Gewicht und der Menge der Oxyde, welche in die Zusammensetzung desselben eingehen. Wenn in den oben angeführten Beispielen das spezifische Gewicht der Kieselerde nicht = 2,65, sondern = 2,2 gesetzt wird, also das Volum von SiO^2 = 27,3, so beträgt die Summe der Volume = 224, d. h. sie ist grösser als das Volum des Feldspaths (Orthoklas).



Ersetzung durch Mangan—der Rhodonit $MnSiO^3$, der dem triklinen System angehört; aber in allen diesen drei Formen betragen die Prismenwinkel 86°—88°.

Uebrigens kann man sich leicht vorstellen und die Wirklichkeit bestätigt es auch, dass in komplexen Kieselerdeverbindungen, die z. B. Natrium und Calcium enthalten, alles Natrium durch Kalium und *gleichzeitig* alles Calcium durch Magnesium ersetzt ist, weil dann durch die Ersetzung des Natriums eine solche Aenderung in der Natur der Verbindung bedingt wird, die derjenigen gerade entgegengesetzt ist, welche durch die Ersetzung des Calciums hervorgerufen wird Die Gewichtszunahme, die Verringerung der Dichte und die Steigerung der chemischen Energie, welche bei der Ersetzung von Na durch K eintreten, werden durch die gerade das Entgegengesetzte bewirkende Ersetzung von Ca durch Mg gleichsam aufgewogen, da dem Gewichte und den Eigenschaften nach die Summe Na+Ca mit der Summe K+Mg eine sehr nahe Uebereinstimmung zeigt. Als Beispiel kann der Pyroxen oder Augit dienen, dessen Zusammensetzung die Formel $CaMgSi^2O^6$ ausdrückt; derselbe entspricht also dem Hydrate H^2SiO^3 und ist ein Bisilikat. Dem Augite in vielen Beziehungen sehr ähnlich ist ein anderes Mineral, der Spodumen von der Zusammensetzung $Li^6Al^8Si^{15}O^{45}$. Beide gehören dem monoklinen System an. Wenn nun die Formeln derselben in der Weise aufgestellt werden, dass in beiden Mineralien der Gehalt an Kieselerde durch die gleiche Zahl ausgedrückt wird, so ergibt sich folgender Unterschied [22]):

Spodumen $(Li^2O)^6(Al^2O^3)^8 30SiO^2$
Augit $(CaO)^{15}(MgO)^{15} 30SiO^2$.

Derselbe besteht also darin, dass die Summe der Magnesia

---

22) Wenn die Zusammensetzung des Spodumens, wie es auch meistens geschieht, durch die Formel $Li^2OAl^2O^3 4SiO^2$ ausgedrückt wird, so ist die entsprechende Formel des Augits: $(CaO)^2(MgO)^2 4SiO^2$, so dass die Summe des Sauerstoffgehalts in $Li^2OAl^2O^3$ dieselbe wie in $(CaO)^2(MgO)^2$ ist. Der Deutlichkeit wegen bemerke ich, dass Li der I-ten Gruppe, Al der III-ten und Ca und Mg der zwischen liegenden II-ten Gruppe angehören und dass Li und Ca zu paaren Reihen und Mg und Al zu unpaaren Reihen gehören.

Die hier durchgeführte Betrachtungsweise der Substitutionen, die ähnlichen Verbindungen entsprechen, habe ich zuerst im Jahre 1856 entwickelt. Dieselbe wird jetzt durch viele später entdeckte Thatsachen bestätigt. Als Beispiel führe ich den Turmalin an. Auf Grund zahlreicher Analysen (namentlich von Röggs) hat Wülfing (1888) die Ansicht ausgesprochen, dass alle Modifikationen des Turmalins isomorpe Gemische von Alkali- und Magnesia-Turmalinen sind; ersterer besteht aus $12SiO^2 3B^2O^3 8Al^2O^3 2Na^2O 4H^2O$ und letzterer aus $12SiO^2 3B^2O^3 5Al^2O^3 12MgO 3H^2O$. Der Alkaliturmalin unterscheidet sich also durch den Gehalt an $3Al^2O^3 2Na^2O H^2O$, während im Magnesiaturmaline diese Summe durch 12MgO ersetzt ist, wo dieselbe Sauerstoffmenge enthalten ist, wie in dem Komplex der energischen Base $2Na^2O$ mit $3Al^2O^3 H^2O$. Es liegt hier also ganz dasselbe Verhältniss vor, wie zwischen dem Augit und Spodumen.

und des Kalks $(MgO)^{15}+(CaO)^{15}$ durch die Summe des Lithiumoxydes und der Thonerde $(Li^2O)^6+(Al^2O^3)^6$ ersetzt ist. Solche Summen stimmen aber in chemischer Beziehung nahe überein, denn das Magnesium und Calcium stehen sowol nach ihren Oxydformen, als auch nach ihrer chemischen Energie (als Basen) in jeder Hinsicht in der Mitte zwischen Lithium und Aluminium, infolge dessen ihre Summe durch die Summe der letzteren ersetzt werden kann [23]).

23) Von den Verbindungen der Kieselerde mit verschiedenen Oxyden sind im löslichen Zustande nur die *Alkalisalze* bekannt; alle anderen existiren nur in unlöslicher Form, so dass durch Lösungen von kieselsauren Alkalien (oder Wasserglas) die meisten anderen Metalle aus den Lösungen ihrer Salze gefällt werden, indem Niederschläge der kieselsauren Basen dieser Metalle entstehen. Die kieselsauren Verbindungen der Alkalien lassen sich sowol durch Zusammenschmelzen der ätzenden oder kohlensauren Alkalien mit Kieselerde, als auch durch Auflösen von Kieselerdehydraten in Alkalilauge darstellen. Die grösste Menge des gallertartigen Kieselerdehydrates, die sich in Kalilauge lösen kann, entspricht der Verbindung $2K^2O9SiO^2$, welche jedoch in kaltem Wasser schon unlöslich ist, da sie sich beim Abkühlen der Lösung unter Ausscheidung von Kieselerdehydrat theilweise zersetzt. Lösungen, die weniger Kieselerde enthalten, lassen sich unbestimmte Zeit hindurch aufbewahren, ohne dass sie sich zersetzen oder Kieselerde ausscheiden. Da aus solchen Lösungen nur sehr schwer Krystallisationen erfolgen, so lassen sich selten bestimmte Verbindungen erhalten. Uebrigens ist die Darstellung eines krystallinischen (wasserhaltigen) Bisilikats von der Zusammensetzung Na^2OSiO^2, welche der Orthokieselsäure entspricht $SiO(ONa)^2$, dennoch gelungen. Diese Verbindung entsteht beim Zusammenschmelzen von 3,5 Theilen geglühter Soda mit 2 Theilen Kieselerde, wobei aus der Soda alle Kohlensäure entweicht. Wenn weniger Kieselerde genommen wird, so bleibt ein Theil der Soda unzersetzt und man kann das dem normalen Hydrate entsprechende Salz $Si(ONa)^4$ erhalten. Es ist dies das Natriummonosilikat $(Na^2O)^2SiO^2$, welches die grösste Menge an Natriumoxyd enthält, welche sich überhaupt mit Kieselerde beim Zusammenschmelzen verbinden kann. In Lösungen existiren auch höhere Verbindungsstufen, denn es ist sogar das Oktosilikat Na^2O4SiO^2 bekannt. Wenn beim Zusammenschmelzen mit Soda mehr Kieselerde angewandt wird, als zur Bildung des orthokieselsauren Natriums erforderlich ist, so geht dennoch alle Kieselerde in die Schmelze über, obgleich die Masse schwerer schmelzbar und in Wasser unlöslicher wird, aber sie bleibt homogen. Mit Kieselerde gesättigte alkalische Lösungen, — *Lösungeu von Wasserglas* oder *Fuchs'schem Glase*,— stellt man in den Fabriken meist in der Weise dar, dass man Alkalilauge in einem Dampfkessel auf Tripel oder Infusorienerde, welche viel amorphe Kieselerde enthält, einwirken lässt. Die Lösungen der kieselsauren Alkalien reagiren alle alkalisch und werden sogar durch Kohlensäure zersetzt. Man benutzt dieselben in den Färbereien in derselben Weise wie das Natriumaluminat und um der Stukkatur und verschiedenen Cementen eine grössere Härte und Glanz zu verleihen. Wenn man ein Stück Kreide in eine Lösung von Wasserglas taucht oder besser damit durchtränkt und dann mit Wasser abwäscht (oder mit Kieselfluorwasserstoffsäure, um freies Alkali zu binden und unlöslich zu machen), so nimmt dasselbe eine bedeutende Härte an, verliert seine Sprödigkeit, wird zähe und lässt sich durch Wasser nicht auswaschen. Diese Umwandlung der Kreide beruht auf der Einwirkung des gelösten Kieselerdehydrats auf den Kalk, wobei eine steinige Masse von kieselsaurem Kalk entsteht, während die mit dem Kalk verbunden gewesene Kohlensäure sich mit dem Alkali verbindet und weggewaschen wird.

Kohlensaurer Kalk wie überhaupt kohlensaure Erdalkalimetalle scheiden beim

Unter den komplexen Kieselerdeverbindungen sind die **Feldspathmineralien**, welche in die Zusammensetzung fast aller Urge-

---

Erhitzen mit Kieselerde gleichfalls Kohlensäure aus und bilden unter bestimmten Verhältnissen sogar ziemlich leicht flüssige Schmelzen. Der Kalk z. B. bildet, wenn diese Verhältnisse den Formeln $CaOSiO^2$ und $2CaO3SiO^2$ entsprechen, leicht schmelzbaren **kieselsauren Kalk**. Bei einem grösseren Gehalt an Kieselerde wird der Kalk unschmelzbar. Mit Magnesia entstehen noch schwerer schmelzbare Massen. Aehnliche Kieselerdeverbindungen sind die **Schlacken**, die sich beim Schmelzen von Metallen bilden. Auch in der Natur kommen viele Verbindungen von Erdalkalimetallen mit Kieselerde vor. Zu diesen gehört unter den Magnesiaverbindungen der **Olivin** $(MgO)^2SiO^2$ vom spezifischen Gewicht 3,4, der in Schlacken und Basalten, sowie in Meteorsteinen angetroffen wird und zuweilen auch als Edelstein auftritt (Peridot). Der Olivin krystallisirt rhombisch; vor dem Löthrohr ist er unschmelzbar, durch Säuren wird er zersetzt. Der **Serpentin**, der zuweilen ganze Gebirge bildet, besitzt die Zusammensetzung $3MgO2SiO^22H^2O$, zeigt meistens eine grünliche Färbung und zeichnet sich durch seine Festigkeit aus, infolge dessen er als Material für Reibschalen dient. Das spezifische Gewicht des Serpentins ist 2,5; er ist selbst vor dem Löthrohr schwer schmelzbar und wird durch Säuren zersetzt. Ein sehr verbreitetes Magnesiumsilikat ist der **Talk**, der oft in Gebirgsarten auftritt und zuweilen massive Lager bildet. Derselbe ist eine rhombisch krystallisirende weiche Substanz, mit der sich wie mit Kreide schreiben lässt und die in vielen Beziehungen an Glimmer erinnert, sich ebenso wie dieser in glänzende Blättchen spalten lässt und fettig anzufühlen ist, infolge dessen der Talk auch Steatit genannt wird. Das spezifische Gewicht des Talks ist 2,7; er ist unschmelzbar und in Säuren unlöslich. Seine Zusammensetzung nähert sich der Formel $6MgO5SiO^22H^2O$.

Unter den gut krystallisirenden Calciumsilikaten ist der **Wollastonit** am bekanntesten, der dem monoklinen Systeme angehört, das spezifische Gewicht 2,8 zeigt, halbdurchsichtig und schwer schmelzbar ist, durch Säuren zersetzt wird und die Zusammensetzung des Orthosalzes $CaOSiO^2$ besitzt. In der Natur am meisten verbreitet sind jedoch die isomorphen Gemische von Calcium- und Magnesiumsilikaten. **Augite** (vom spez. Gew. 3,3), Diallage, Hypersthene, Hornblenden (spez. Gew. 3,1), Amphibole, gewöhnlicher Asbest und viele andere ähnliche Mineralien, welche zuweilen die wichtigsten Bestandtheile ganzer Gebirgsarten bilden, enthalten verschiedene relative Mengen von Bisilikaten des Kalks und der Magnesia, zum Theil gemischt mit anderen Oxyden, meistens wasserfrei oder nur mit einem geringen Wassergehalte. Viele dieser Mineralien besitzen eine Zusammensetzung, in die gleiche Atommengen von Kalk und Magnesia eingehen und soviel Kieselerde, dass Orthosalze vorliegen, d. h. sie nähern sich der Formel $MgOCaO2SiO^2$; zuweilen enthalten sie aber auch bedeutende Mengen von Thonerde und an Kieselerde öfters eine grössere Menge, als die angeführte Formel erfordert. In den Pyroxenen herrscht öfters Kalk vor, in den Amphibolen (die gleichfalls monoklin krystallisiren),—meist Magnesia.

Der Thon ist wasserhaltiges **Thonerdesilikat** von der Zusammensetzung $(Al^2O^3)^m(SiO^2)^n$. Alle diese Silikate sind im Ofenfeuer unschmelzbar und lassen sich nur schwierig erweichen; relativ leicht erweicht noch die Verbindung $2Al^2O^39SiO^2$ (ein Trisilikat). In wasserfreiem Zustande kommen in der Natur z. B. die **Staurolithe** vor, die dem rhombischen System angehören, so hart wie Quarz sind und das spezifische Gewicht 3,7 und die Zusammensetzung $3R^2O^32SiO^2$ besitzen. Unter R ist Aluminium, das theilweise durch Eisen in Form von Oxyd und Oxydul ersetzt wird, zu verstehen. Es ist dies beinahe ein Halbsilikat, da es auf O^9 in der Thonerde O^4 in der Kieselerde enthält. Solche niedere Verbindungsstufen mit der Kieselerde oder solche basische Salze werden durch energischere Basen nicht gebildet, während in der Thonerde, wie wir gesehen, die Fähigkeit zur Bildung basischer Salze deutlich entwickelt ist.

steine, wie Porphyre, Granite, Gneisse u. s. w. eingehen, besonders bemerkenswerth. Ausser der Kieselerde enthalten die Feldspathe immer Thonerde und Oxyde, welche ausgesprochene basische Eigenschaften besitzen wie: K^2O, Na^2O, CaO. Der im Granite enthaltene gewöhnliche Feldspath, der **Orthoklas** (Adular), der monoklin krystallisirt, besteht aus: K^2O, Al^2O^3, $6SiO^2$. Dieselbe Zusammensetzung besitzt der **Albit**, nur dass er an Stelle von K^2O—Na^2O enthält und dem triklinen Systeme angehört. Der ***Anorthit*** enthält Kalk und entspricht der Formel $CaOAl^2O^32SiO^2$. Wenn die Zusammensetzung der beiden letzteren auf denselben Sauerstoffgehalt zurückgeführt wird, so ergeben sich folgende Formeln:

Albit —$Na^2Al^2Si^6O^{16}$
Anorthit—$Ca^2Al^4Si^4O^{16}$.

Offenbar wird also im Albit beim Uebergange in den Anorthit Na^2Si^2 durch Ca^2Al^2 ersetzt, wobei die letztere Summe sowol nach ihrer chemischen Energie, als auch nach der Form ihrer Oxyde als der ersteren entsprechend angesehen werden kann, da Na und Si ihrem chemischen Charakter gemäss (in der I-ten und IV-ten Gruppe) extreme Elemente sind, während Ca und Al (in der II-ten und III-ten Gruppe) als mittlere Elemente erscheinen. In Wirklichkeit gehören auch diese beiden Feldspathmineralien nicht nur ein und demselben (triklinen) Krystallsysteme an, sondern bilden auch mit einander die verschiedenartigsten Verbindungen (isomorphen Gemische) (Tschermak, Schuster). Es sind z. B. Oligoklas, Andesin, Labrador und andere (Plagioklase) nichts anderes als verschiedene Verbindungen von Albit und Anorthit. Der Labrador besteht aus Albit $Na^2OAl^2O^36SiO^2$ mit 1—2 Molekeln Anorthit $(CaO)^2(Al^2O^3)^2(SiO^2)^4$. Den Feldspathmineralien entsprechen die **Zeolithe**, welche ihrer Zusammensetzung nach wasserhaltige Feldspathe darstellen. Der Natrolith z. B. besteht aus $Na^2OAl^2O^33SiO^22H^2O$, während dem Calcit dieselbe Formel mit $4SiO^2$ an Stelle von $3SiO^2$ entspricht Die Zusammensetzung der Feldspathe und Zeolithe lässt sich durch die allgemeine Formel $ROAl^2O^3nSiO^2$ ausdrücken, wobei *n* bedeutenden Aenderungen unterliegen kann[24]).

24) Die meisten der in der Natur vorkommenden Kieselerdemineralien sind gegenwärtig unter den verschiedensten Bedingungen künstlich dargestellt worden. Die Schlacken z. B. enthalten öfters Peridot, wie N. Sokolow nachgewiesen hat. Hautefeuille, Chrustschow, Friedel und Sarrassin erhielten Feldspath, der mit dem natürlichen vollkommen identisch war. Genaueres findet man hierüber in speziellen mineralogischen Werken; als Beispiel will ich jedoch die von Friedel und Sarrassin (1881) angewandte Methode zur Darstellung von Feldspath beschreiben. Aus der Thatsache, dass dem Feldspathe schon bei gewöhnlicher Temperatur kieselsaures Kalium entzogen wird (nach Versuchen von Debray) folgerten diese Forscher erstens, dass die Bildung des Feldspaths im Granit auf nassem Wege (was auf Grund geologischer Daten anzunehmen ist), und nur bei überschüssiger Lösung von kieselsaurem Salze vor sich gegangen sein kann. Es lässt sich dies leicht verste-



In Wasser sind die komplexen Kieselerdeverbindungen, welche verschiedene Basen enthalten können, gewöhnlich unlöslich [25]) und wenn sie auch der Einwirkung desselben unterliegen, so doch nur

---

hen, wenn man z. B. das Verhalten des Karnallits zu Wasser in Betracht zieht; dieser wird bekanntlich durch Wasser in die leicht löslichen Salze $MgCl^2$ und KCl zersetzt und kann sich daher aus wässriger Lösung nur bei einem Ueberschusse an $MgCl^2$ ausscheiden. Zweitens wurde sodann gefolgert, dass der Feldspath aus stark erhitzten Lösungen entstanden sein muss, da sowol der Feldspath selbst, als auch seine Begleiter im Granite wasserfrei sind. Diese Folgerungen führten zu den Versuchen, in welchen Gemische aus wasserhaltiger Kieselerde, Thonerde und gelöstem kieselsaurem Kalium in einem dicht schliessenden Platinrohre erhitzt wurden. Letzteres wurde zu diesem Zweke in einem Rohre aus Stahl und dieses wieder in einer Masse aus Gusseisen der Rothglühhitze ausgesetzt. Wenn das auf diese Weise erhitzte Gemisch überschüssige Kieselerde enthielt, so bildeten sich zahlreiche Krystalle von Bergkrystall und Tridymit und gleichzeitig auch Feldspathpulver. Wurde die Menge der Kieselerde verringert und ein Gemisch aus gelöstem kieselsaurem Kalium mit Thonerde, die zugleich mit Kieselerde aus einer Lösung von löslichem Glase mit Aluminiumchlorid gefällt war, der Rothglühhitze ausgesetzt, so erschien der pulverförmige Feldspath als Hauptprodukt. Die Zusammensetzung, die Eigenschaften und die Form des auf diese Weise künstlich dargestellten Feldspaths erwiesen sich als ebendieselben wie beim natürlichen. Die Bedingungen, unter denen die Bildung des Feldspaths in den beschriebenen Versuchen erfolgte, zeigen bereits eine bedeutende Annäherung an die in der Natur vorhandenen Bedingungen, denn es waren aus ein- und demselben Gemische sowol Feldspath, als auch Quarz entstanden, welche in der Natur meist gleichzeitig auftreten.

25) Hierauf beruht die Anwendung der **Cemente** oder solcher Kalkarten, welche im Gemisch mit Sand und Wasser sogar unter Wasser zu steinharten Massen erstarren (Wassermörtel). Die hydraulischen Eigenschaften der Cemente werden durch ihren Gehalt an Kalk- und Thonerdesilikaten bedingt, die sich mit Wasser zu Hydraten verbinden können, welche dann durch Wasser nicht mehr verändert werden. Als Beweis hierfür lässt sich erstens anführen, dass manche kalk- und kieselerdehaltigen Schlacken, welche beim Schmelzen (z. B. in Hohöfen) entstehen, wenn sie in Pulverform mit Wasser vermischt werden, ebenso wie Cemente erhärten, und zweitens die Methode, nach welcher gegenwärtig die Cemente künstlich dargestellt werden (früher wurden zu Cementen nur natürliche, relativ selten vorkommende Produkte benutzt). Die Darstellung der Cemente geschieht durch Brennen, indem Gemische von Kalk mit Thon, von dem etwa 25 pCt zugesetzt wird, so lange geglüht werden, bis die Kohlensäure und das im Thone enthaltene Wasser entwichen sind, wobei aber die Masse selbst nicht schmelzen darf. Die auf diese Weise erhaltene Masse wird zermahlen und bildet dann den sogen. Portlandcement, der unter Wasser erhärtet. Der Erhärtungsprozess beruht auf der Bildung chemischer Verbindungen zwischen Kalk, Kieselerde, Thonerde und Wasser. In der Natur treten diese Elemente zu verschiedenen Gesteinen zusammen, zu denen z. B. die Zeolithe gehören. Jedenfalls enthält erhärteter Cement eine bedeutende Menge an Wasser und die Erhärtung beruht sicher auf einer Hydratation, d. h. auf der Bildung wasserhaltiger Verbindungen. Richtig dargestellter und zu feinem Pulver zermahlener Cement kann mit 3 (und sogar mehr) Theilen groben Sandes und mit Wasser relativ schnell (in wenigen Tagen) erhärten (besonders wenn er hierbei durch Einstampfen gehörig zusammengepresst wird); die entstehende steinige Masse zeigt dieselbe Festigkeit wie viele Gesteine und übertrifft darin die gewöhnlichen Ziegel und den Luftmörtel. Daher zeichnen sich nicht allein alle Wasserbauten (bei Häfen, Docks, Brücken u. s. w.), sondern auch die gewöhnlichen Hochbauten, die mit Hilfe von Cement ausgeführt werden, durch ihre Dauerhaftigkeit aus. Für

sehr allmählich und meistens nur in Gegenwart von Kohlensäure. Von Säuren werden einige direkt und leicht zersetzt, z. B. die Zeolithe und solche, die grössere Mengen energischer Basen, z. B. Kalk, enthalten. Andere dagegen, namentlich solche, die viel Kieselsäure enthalten, widerstehen der Einwirkung von Säuren; zu solchen Kieselverbindungen gehört z. B. das Glas [26]). Beim Zu-

---

Röhren, Gewölbe, Reservoirs und dgl. erweist sich als besonders geeignet die Kombination einer Basis aus Eisen (z. B. Draht) und Cementmasse. Die Dicke der Wände und Gewölbe aus solchen Cementmassen kann bedeutend geringer sein, als die gewöhnlicher Steinbauten. Von Jahr zu Jahr ist daher die Produktion und der Verbrauch an Cement in rascher Zunahme begriffen. Eine genauere Kentniss der Cemente verdanken wir hauptsächlich den Beobachtungen von Vicat. In Russland ist die Verbreitung richtiger Angaben in Bezug auf diesen Gegenstand von Schuljatschenko gefördert worden und es sind bereits in den verschiedensten Gegenden des Reiches Cementfabriken errichtet worden. Der Baukunst verspricht die Verwendung der Cemente eine grosse Zukunft.

26) Eine ähnliche komplexe Zusammensetzung, wie viele natürliche Mineralien, besitzt auch das **Glas**. Die gewöhnlichen Sorten des weissen Glases enthalten etwa 75 pCt Kieselerde, 10—15 pCt (und sogar mehr) Natriumoxyd und 7—20 pCt Kalk; niedere Glassorten enthalten ausserdem zuweilen bis zu 10 pCt Thonerde. Die bei der Glasfabrikation benutzten Mischungen sind höchst verschiedenartig. Man verwendet z. B. auf 300 Theile reinen Sandes etwa 100 Theile Soda und 50 Th. Kalkstein, dessen Menge übrigens sogar verdoppelt werden kann. Das gewöhnliche **Natronglas** besteht hauptsächlich aus Natron, Kalk und Kieselerde. Zur Herstellung desselben benutzt man meistens schwefelsaures Natrium im Gemisch mit Kohle, Kieselerde und Kalk (vergl. Kap. 12), wobei bei erhohter Temperatur die Reaktion der Gleichung: $Na^2SO^4 + C + SiO^2 = Na^2SiO^3 + SO^2 + CO$ entspricht. Für bessere Glasorten wird öfters Pottasche benutzt und für schlechtere direkt Asche. Das hierbei entstehende **Kaliglas** enthält an Stelle von Natron Kali (Kaliumoxyd). Unter diesen Glassorten ist das sogenannte böhmische Glas oder leichte Krystallglas das bekannteste. Es wird durch Zusammenschmelzen von 50 Theilen Pottasche, 15 Th. Kalk und 100 Th. Quarz dargestellt. Das schwere Krystallglas enthält an Stelle des Kalks Bleioxyd. Ein Bleiglas ist auch das zu optischen Instrumenten verwandte Flintglas, das natürlich aus den reinsten Materialien hergestellt wird. Das **Krystallglas**, d. h. Glas, das Bleioxyd enthält, ist weicher als das gewöhnliche Glas, schmilzt aber leichter und bricht das Licht sehr stark. Die niederen Glassorten, z. B. Flaschenglas, werden aus nicht sorgfältig sortirten und nicht gereinigten Materialien dargestellt und enthalten daher, ausser den farblosen Oxyden, noch Eisenoxyde und andere Substanzen, welche dem Glase eine verschiedene Färbung verleihen. Jedoch selbst bei der sorgfältigsten Auswahl der zur Glasfabrikation bestimmten Materialien gelangt immer Eisenoxydul in die Glasmasse, welche infolge dessen eine grüne Färbung annimmt. Zur Vernichtung dieser Färbung setzt man der Glasmasse Substanzen zu, welche das Eisenoxydul oxydiren und in Oxyd überführen können z. B. Manganhyperoxyd (MnO^2, welches sich hierbei zu MnO desoxydirt und mit der Kieselerde ein nur schwach lila gefärbtes Glas bildet) und arsenige Säure, welche zu sich verflüchtigendem Arsen desoxydirt wird. Die Operation der Glasbereitung wird in besonderen eine hohe Hitze gebenden Oefen ausgeführt (öfters in Regenerativöfen, vergl. Kap. 9), in welche grosse Tiegel aus feuerfestem Thone eingestellt werden. Nachdem in diese Tiegel das vorher erhitzte Gemisch zur Herstellung des Glases oder der Satz eingebracht ist, wird die Hitze im Glasofen beständig gesteigert. Hierbei lassen sich drei Hauptmomente beobachten: zunächst erhitzt sich die Masse und beginnt zu reagiren, dann

sammenschmelzen mit Alkalien entstehen Verbindungen, die reich an Basen sind, und sich infolge dessen schon durch Säuren leicht zersetzen lassen [27]).

Nach dem periodischen Gesetze müssen die nächsten Analoga des Siliciums Elemente der unpaaren Reihen sein, da Si, ebenso wie Na, Mg und Al, in einer unpaaren Reihe steht [28]). Dem Si-

---

schmilzt sie unter Ausscheidung von Kohlensäure und zuletzt, wenn die stärkste Hitze erreicht ist, wird die Schmelze homogen und dünnflüssig. Hierauf wird die Temperatur etwas erniedrigt, und die Glasmasse, wenn sie die erforderliche Konsistenz erlangt hat, mittelst der Glasbläserpfeife herausgenommen und unter Anwendung von besonderen Formen zu verschiedenen Gegenständen ausgeblasen. Die so hergestellten Glasgegenstände werden dann in besonderen Oefen allmählich abgekühlt, denn rasch gekühltes Glas ist äusserst spröde, wie dies an den sogenannten *Glasthränen* zu ersehen ist. Dieselben entstehen, wenn man Glastropfen in kaltes Wasser fallen lässt. Bricht man die feine Spitze einer solchen Glasthräne ab, so zerfällt die ganze Masse derselben sofort zu Staub. Zur Herstellung von Spiegeln und massiven Gegenständen wird das Glas gegossen, dann geschliffen und polirt. Gefärbte Gläser werden entweder durch direktes Einführen färbender Oxyde in die Glasmasse hergestellt oder durch Ueberziehen der Glasgegenstände mit einer dünnen Schicht gefärbten Glases (Ueberfangglas). Für grünes Glas benutzt man gewöhnlich Chrom- oder Kupferoxyd, für blaues Kobaltoxyd, für violettes Manganoxyd, für rothes Kupferoxydul und den sogen. Goldpurpur (vergl. Kap. 24 beim Golde) und für gelbes die Oxyde des Eisens, Silbers und Antimons, sowie auch Kohle, namentlich wenn eine graue Färbung erforderlich ist.

Nach dem Mitgetheilten lässt sich verstehen, dass die Zusammensetzung des Glases durch keine bestimmte Formel ausgedrückt werden kann, da das Glas eine nicht krystallisirende oder amorphe Schmelze von Kieselerdeverbindungen ist; indessen kann sich dasselbe nur unter bestimmten Mengenverhältnissen zwischen den betreffenden Oxyden bilden. Wenn der Gehalt an Kieselerde zu gross ist, so trübt sich das Glas beim Erhitzen. Steigt der Alkaligehalt bedeutend, so unterliegt das Glas leicht der Einwirkung von Feuchtigkeit und wird an der Luft mit der Zeit trübe. Glas, das viel Kalk enthält, wird schwer schmelzbar und undurchsichtig indem sich darin krystallinische Verbindungen ausscheiden. Das Mengenverhältniss zwischen den das Glas bildenden Oxyden, welche zu einem Producte mit den erforderlichen Eigenschaften führen, ergibt sich aus der Praxis. Trotzdem kann es nicht überflüssig sein anzugeben, dass die Zusammensetzung des gewöhnlichen Glases mit der Formel $Na^2OCaO4SiO^2$ ziemlich übereinstimmt.

Der kubische Ausdehnungskoëffizient des Glases nähert sich demjenigen des Platins und Eisens, er ist = 0,000027. Die spezifische Wärme des Glases beträgt etwa 0,18, das spezifische Gewicht des Natronglases ist 2,5, des böhmischen Glases 2,4 und des Flaschenglases 2,7. Bedeutend schwerer ist das Krystallglas, denn es enthält das schwere Bleioxyd; das spezifische Gewicht desselben liegt zwischen 2,9 und 3,2.

27) Zu erwähnen ist, dass Säuren, obgleich sie dem Anscheine nach auf die meisten Kieselerdeverbindungen nur schwach einwirken, dennoch die Zersetzung derselben bedingen, besonders beim Erwärmen und wenn diese Verbindungen in Form eines feinen abgeschlämmten Pulvers vorliegen; die Säuren entziehen hierbei den Kieselerdeverbindungen die basischen Oxyde und lassen Kieselerdegallerte zurück. Am energischsten wirkt die Schwefelsäure, besonders wenn sie mit zerpulverten Kieselerdeverbindungen in zugeschmolzenen Röhren auf 200° erhitzt wird.

28) Nur auf Grund des periodischen Gesetzes sind solche Elemente wie Si, Sn und Pb in eine allgemeine Gruppe zusammengestellt worden, obgleich die Vier-

licium folgt unmittelbar das Ekasilicium oder **Germanium** Ge = 72, dessen Eigenschaften auf Grund des periodischen Gesetzes schon (1871) bestimmt werden konnten (vergl. Seite 702), ehe es noch von Cl. Winkler in Freiberg (1886) in dem Argyrodit genannten Silbererze, Ag^6GeS^5, entdeckt worden war [29]). Das Germanium, das sich leicht (mittelst Wasserstoff und Kohle) durch Glühen seines Oxydes reduziren und aus seinen Lösungen durch Zink ausscheiden lässt, erscheint als ein grauweisses, leicht (in Oktaëdern) krystallisirendes sprödes Metall, das (unter einer Boraxschicht) bei 900° schmilzt, das spezifische Gewicht 5,469 zeigt, sich leicht oxydirt, das Atomgewicht 72,3 und die spezifische Wärme 0,076 besitzt [30]), wie dies nach dem periodischen Gesetze auch zu erwarten war.

Germaniumdioxyd GeO^2 ist ein weisses Pulver vom spezifischen Gewicht 4,703, das sich in Wasser, namentlich in siedendem, löst und der Lösung eine deutlich saure Reaktion ertheilt. 1 Theil GeO^2 löst sich bei 20° in 247 und bei 100° in 95 Th. Wasser. Mit Alkalien bildet das Dioxyd lösliche Salze, in Säuren ist es jedoch nur wenig löslich [31]). Beim Erhitzen des Metalls im Chlorstrome bildet sich **Germaniumchlorid** $GeCl^4$, das bei 86° siedet, das spezifische Gewicht 1,887 bei 18° zeigt und durch Wasser unter

---

werthigkeit des Sn und Pb schon viel früher bekannt war. Das Silicium wurde gewöhnlich zu den Metalloiden gerechnet und das Zinn und Blei zu den Metallen.

29) Mangel an Material, das Fehlen eines Flammenspektrums und die Löslichkeit vieler Verbindungen des Germaniums erschwerten Anfangs (Februar 1886) die Untersuchungen Winkler's, welcher beim Analysiren des Argyrodits auf gewöhnlichem Wege beständig einen Fehlbetrag von 7 Procent erhielt und hierdurch auf die Entdeckung des neuen Elementes gelenkt wurde. Auch die Gegenwart von As und Sb erschwerte die Isolirung des neuen Metalles. Nach dem Zusammenschmelzen des Argyrodits mit S und Na^2CO^3 erhält man eine Lösung des Schwefelmetalls, aus welcher durch einen Ueberschuss von HCl das Schwefelgermanium gefällt wird, welches, nachdem es in NH^3 gelöst ist, wieder durch HCl als *weisser*, in Wasser sich lösender (oder zersetzender) Niederschlag ausgeschieden wird. Die Analyse ergab einen Gehalt von 6,9 pCt Ge im Argyrodit, während die Formel $(Ag^2S)^3GeS$ 8,2 pCt erfordert; die Differenz erklärt sich durch die Gegenwart von Fe, Zn und Hg. Beim Glühen des Argyrodites an der Luft erhält man SO^2 und einen Beschlag von GeS^2. Nach der Oxydation des Schwefelgermaniums mit Salpetersäure, dem Trocknen und Glühen bleibt das Oxyd GeO^2 zurück, aus welchem man beim Glühen im Wasserstoffstrome das metallische Germanium erhält.

30) G. Kobb bestimmte das Funken-Spektrum des Germaniums, indem er dasselbe zu einer der Elektroden einer starken Ruhmkorff'schen Spirale verwandte. Die Länge der am schärfsten hervortretenden Linien beträgt: 602, 583, 518, 513, 481, 474 Millionstel Millimeter.

31) Beim Glühen von Ge oder GeS^2 im HCl-Strome bildet sich eine flüchtige, bei 72° siedende Flüssigkeit, welche Winkler für $GeCl^2$ oder $GeHCl^3$ hält. Durch Wasser wird dieselbe unter Bildung einer weissen Substanz zersetzt, welche möglicher Weise dem Hydrate des Oxyduls GeO entspricht; in salzsaurer Lösung sie wirkt wie ein starkes Reduktionsmittel.

Bildung des Oxyds zersetzt wird. Alle diese Eigenschaften [32]), aus denen die Analogie des Germaniums mit dem Silicium und Zinn hervorgeht, bilden ein schönes Beispiel für die Richtigkeit des periodischen Gesetzes [33]).

Das Atomgewicht des Germaniums übertrifft das des Siliciums um 44, also um dieselbe Zahl, um welche das Atomgewicht des Broms grösser als das des Chlors ist, während das nächstfolgende Analogon — das Zinn ($Sn = 118$) ein um 46 grösseres Atomgewicht als das Germanium besitzt; die Differenz ist also dieselbe wie zwischen den Atomgewichten des Jods und Broms.

Das Zinn findet sich in der Natur nur selten, in Gängen älterer Gebirge fast ausschliesslich als Oxyd SnO^2, das Zinnstein genannt wird. Am bekanntesten sind die Zinn-Fundorte in Cornwall und auf der Halbinsel Malakka. In Russland sind Zinnerze in geringer Menge an den Ufern des Ladogasees in Pitkaranda gefunden worden. Das zerkleinerte Zinnerz lässt sich leicht von der dasselbe begleitenden Bergart trennen (durch Abschlämmen), da letztere viel leichter als der Zinnstein ist, der das spezifische Gewicht 6,9 besitzt. Zinnoxyd wird sehr leicht durch Erhitzen mit Kohle zu metallischem Zinn reduzirt. Daher war das Zinn schon im Alterthum bekannt, von den Phöniziern wurde es aus England geholt. Das metallische Zinn wird in ziemlich grossen, schweren Blöcken in den Handel gebracht oder zum Gebrauch im Kleinen in lange, dünne Stangen gegossen — Stangenzinn — das beim Löthen von Metallen benutzt wird. Das Zinn ist ein weisses Metall, dessen Farbenton aber im Vergleich mit Silber etwas dunkler ist; es schmilzt bei 230° und krystallisirt beim Abkühlen. Sein spezifisches Gewicht beträgt 7,29. Das krystallinische Gefüge des gewöhnlichen Zinns offenbart sich beim Biegen von Zinnstangen, wobei ein eigenthümliches Geräusch, das Zinngeschrei, zu hören ist, welches durch das Auseinanderreissen der Zinntheilchen aus dem krystallinischen Gefüge bedingt wird.

Reines Zinn (z. B. indisches) zerfällt bei starker Abkühlung in

---

32) Unter bestimmten Bedingungen ruft das Germanium, wie Winkler gezeigt hat, eine blaue, dem Ultramarine ähnliche Färbung hervor, was gleichfalls auf Grund der Analogie des Germaniums mit dem Silicium erwartet werden konnte.

33) Winkler hat dies durch die folgenden Worte ausgedrückt (Journ. f. prakt. Chem. 1886. B. 34, pag. 182): «. . . es kann keinem Zweifel mehr unterliegen, dass das neue Element nichts Anderes, als das vor fünfzehn Jahren von *Mendelejeff* prognosticirte *Ekasilicium* ist».

«Denn einen schlagenderen Beweis für die Richtigkeit der Lehre von der Periodicität der Elemente, als den, welchen die Verkörperung des bisher hypothetischen «Ekasiliciums» in sich schliesst, kann es kaum geben, und er bildet in Wahrheit mehr, als die blosse Bestätigung einer kühn aufgestellten Theorie, er bedeutet eine eminente Erweiterung des chemischen Gesichtsfeldes, einen mächtigen Schritt in's Reich der Erkenntniss».

krystallinische Theilchen, deren Zusammenhang hierbei aufgehoben wird, gleichzeitig nimmt es eine graue Farbe an, verliert seinen Glanz — erleidet also, wie Fritzsche gezeigt, eine Aenderung in seinen Eigenschaften, indem es ein anderes Gefüge annimmt. Es ist dies besonders bemerkenswerth, da das Zinn als ein fester Körper, also im starren Zustande, dieser beim Abkühlen eintretenden Aenderung unterliegt. Auf diese Weise verändertes Zinn, dessen spezifisches Gewicht 7,19 ist, nimmt beim Schmelzen und schon einfach beim Erwärmen wieder seine gewöhnlichen Eigenschaften an, erliedet aber bei neuer Abkühlung dieselbe Aenderung. Ein ähnlich verändertes Zinn erhält man beim Einwirken des galvanischen Stromes auf Lösungen von Zinnchlorür, — wobei das Zinn in Krystallen des quadratischen Systems erscheint und das spez. Gewicht 7,18 zeigt, also dasselbe wie das beim Abkühlen entstehende Zinn.

Zinn ist weicher als Gold und Silber, dagegen nicht so weich wie Blei. Es ist sehr dehnbar, zeigt aber nur eine geringe Festigkeit, so dass ein Zinndraht schon bei schwacher Belastung reisst. Infolge seiner Dehnbarkeit lassen sich aus dem Zinn durch Hämmern und Walzen leicht sehr dünne Platten herstellen (Zinnfolie, Stanniol), welche zum Einwickeln verschiedener Gegenstände, um Feuchtigkeit abzuhalten u. s. w. benutzt werden. Dem Zinn wird übrigens in den meisten Fällen Blei zugesetzt, wodurch seine Geschmeidigkeit, wenn der Zusatz nicht zu gross ist, keine Einbusse erleidet. Das bei gewöhnlicher Temperatur so weiche Zinn wird aber, ehe es schmilzt, bei einer Temperatur von 200° spröde. Zinnpulver erhält man sehr leicht, wenn geschmolzenes Zinn beim Abkühlen gerührt wird. Bei Weissglühhitze destillirt das Zinn über, aber schwerer als Zink. Geschmolzenes Zinn wird durch Sauerstoff zu SnO^2 oxydirt; **Zinndämpfe verbrennen** mit heller Flamme. Bei **gewöhnlicher Temperatur oxydirt sich das Zinn nicht**; in Anbetracht dieser wichtigen Eigenschaft wird es vielfach zum Ueberziehen anderer Metalle benutzt, welche durch einen Zinnüberzug vor Oxydation geschützt werden. Man nennt dies **Verzinnen**. Verzinnt werden Gegenstände aus Eisen und Kupfer. Verzinntes Eisenblech wird unter der Bezeichnung Weissblech in der Technik sehr häufig angewandt; (nach Russland wird es grösstentheils aus England eingeführt). Weissblech entsteht, wenn Eisenblech, das mittelst Säuren und auf mechanische Weise vorher gereinigt war, in geschmolzenes Zinn getaucht wird [34]).

---

34) Wenn die Zinnschicht dann schnell abgekühlt wird, z. B. durch Aufspritzen von Wasser, so krystallisirt das Zinn in verschiedenartigen, sternförmigen Figuren, welche deutlich hervortreten und schöne Zeichnungen zeigen, wenn man das Blech zuerst in schwaches Königswasser und darauf in Natronlauge taucht.

Der Zinnüberzug schützt das Eisen vor der unmittelbaren Einwirkung der Luft,

Mit Kupfer bildet das Zinn die **Bronze**, eine Legirung, die in der Praxis eine sehr ausgedehnte Anwendung findet. Die Bronze besitzt je nach dem relativen Gehalte an Zinn und Kupfer, eine verschiedene Färbung und verschiedene Eigenschaften; bei überschüssigem Kupfer ist die Farbe dieser Legirung gelb. Das Kupfer verleiht dem Zinn bedeutende Festigkeit und Elastizität. Die aus 78 Th. Kupfer und 22 Th. Zinn bestehende Legirung ist so elastisch und hart, dass sie zum Giessen von Glocken verwandt wird [35]).

---

aber nur so lange das Eisen vom Zinn vollkommen bedeckt ist. Tritt dagegen das Eisen an einigen Stellen hervor, so oxydirt es sich an denselben schnell, da das Zinn im Verhältniss zum Eisen elektronegativ ist und alle Oxydationsmittel in Gegenwart von Zinn sich auf das Eisen richten. Daher werden verzinnte Gegenstände aus Eisen durch das Zinn nur theilweise vom Rosten geschützt. Viel praktischer ist infolge dieses Verhaltens die Anwendung von verzinktem Eisen. An den Berührungsstellen des Zinns mit dem Eisen bildet sich übrigens eine dichte, wenig veränderliche Zinnlegirung, welche das Zinn mit der übrigen Eisenmasse verbindet. Das Zinn lässt sich mit Gusseisen zu einer grauweissen Legirung zusammenschmelzen, welche sich sehr gut in Formen giessen lässt und daher zum Giessen verschiedener Gegenstände verwandt wird, zu welchen das Gusseisen selbst, seiner leichten Oxydirbarkeit und der Bildung von Hohlräumen wegen, untauglich ist. Das Ueberziehen kupferner Gegenstände mit Zinn oder das eigentliche Verzinnen wird meist zur Verhütung der Einwirkung saurer Flüssigkeiten ausgeführt, welche in Gegenwart von Luft das Kupfer oxydiren und in ein in Wasser lösliches Salz überführen. Dem Zinn kommt diese Eigenschaft nicht zu und darauf beruht seine Anwendung zum Verzinnen von Gefässen aus Kupfer, in denen Speisen zubereitet werden.

35) Sehr klingend und folglich auch elastisch sind die Kupferlegirungen (vom spez. Gewichte 8,9) die etwa 20 pCt. Zinn enthalten, wenn sie schnell abgekühlt werden. Dieselben werden seit Langem in grosser Menge in China zur Anfertigung der unter dem Namen *Tam-Tams* bekannten Instrumente dargestellt. Infolge ihrer Härte und Zähigkeit werden ähnliche Legirungen auch zum Giessen von Geschützen, zu Axenlagern u. s. w. benutzt. Das Kanonenmetall enthält in 100 Theilen ungefähr 11 Theile Zinn (dem Verhältnisse $Cu^{15}Sn$ entsprechend). Durch einen geringen Zusatz von Phosphor, bis zu 2%, gewinnt die Bronze an Härte und Elastizität; solche Phosphorbronze findet daher gleichfalls Verwendung.

Die spröde, eine bläuliche Farbe besitzende Legirung $SnCu^3$ ist sowol ihrem Aussehen, als auch ihren Eigenschaften nach weder dem Kupfer, noch dem Zinne ähnlich; beim Abkühlen bleibt sie vollkommen homogen und erlangt eine krystallinische Struktur (Riche). Alle diese Merkmale weisen darauf hin, dass bei der Bildung der Legirung $SnCu^3$ eine chemische Verbindung entsteht. Dieses bestätigt auch die Dichte 8,91, denn dieselbe müsste 8,21 betragen, wenn die Legirung ohne Kontraktion entstehen würde. Von allen Legirungen des Zinns mit Kupfer ist diese die schwerste, denn die Dichte des Zinns ist 7,29 und die des Kupfers 8,8. Aehnliche Eigenschaften besitzt die Legirung $SnCu^4$ vom spezifischen Gewicht 8,77. Alle Zinnkupferlegirungen, ausgenommen $SnCu^3$ und $SnCu^4$, scheiden bei langsamer Abkühlung einen kupferreicheren Theil aus, welcher zuerst erstarrt. (Die Erscheinung nennt man Liquation oder Saigerung). Aus den eben angeführten und vielen ähnlichen Thatsachen ergibt sich, dass **die Metalle**, welche Legirungen bilden, sich mit einander **chemisch verbinden**. Die Legirungen aus Kupfer und Zinn waren bereits im Alterthume bekannt; noch vor der Benutzung des Eisens waren Bronzewaffen in Gebrauch. Legirungen von Zinn mit Zink werden selten benutzt, dagegen öfters

Zum Giessen von Statuen und verschiedenen Zierrathen benutzt man Legirungen, welche 2—5 pCt Zinn, 10—30 pCt Zink und 65—85 pCt Kupfer enthalten [36]). Sodann wird das Zinn auch allein (meist aber mit Blei legirt) zum Anfertigen von verschiedenen Gegenständen, z. B. Geschirren, verwendet.

Das Zinn zersetzt beim Glühen Wasserdampf unter Ausscheidung von Wasserstoff und Bildung von Zinnoxyd. Mit viel Wasser verdünnte Schwefelsäure wirkt auf Zinn gar nicht oder nur sehr wenig ein, ist die Säure aber konzentrirt und zugleich erwärmt, so findet Reduktion statt, indem aus der Schwefelsäure nicht nur Schwefligsäuregas, sondern auch Schwefelwasserstoff entsteht. Sehr leicht wird das Zinn von Salzsäure unter Entwickelung von Wasserstoff gelöst, wobei das gleichzeitig entstehende Zinnchlorür $SnCl^2$ in Lösung bleibt; bei überschüssiger Salzsäure und Einwirken von Luft geht das Chlorür in das Zinntetrachlorid über: $SnCl^2 + 2HCl + O = SnCl^4 + H^2O$. Das Gemisch von Salzsäure mit Zinn ist ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel, dessen Wirkung durch den sich ausscheidenden Wasserstoff (im Entstehungszustande) und durch das entstehende $SnCl^2$ bedingt wird. Durch dieses Gemisch werden z. B. Nitroverbindungen in Ammoniakderivate übergeführt, d. h. die Elemente der Salpetersäure NO^2 werden zu NH^2 reduzirt. Salpetersäure, die mit viel Wasser verdünnt ist, löst das Zinn schon bei Zimmertemperatur und wird reduzirt, unter anderem zu Ammoniak (und Hydroxylamin). Das Zinn

---

an Stelle der theuren Bronze Legirungen, die zugleich aus Zink, Zinn und Kupfer bestehen.

36) Dass Legirungen und Lösungen ein und denselben Gesetzen unterworfen sind, wird unter anderem sehr gut dadurch bewiesen, dass die Methode von Raoult (Seite 104 und 357) auch bei den Lösungen verschiedener Metalle in Zinn anwendbar ist, denn Heycock und Neville zeigten (1889) dass durch eine geringe Beimengung von anderen Metallen die Erstarrungstemperatur des geschmolzenen Zinns (226°,4) proportional der Konzentration der Lösung erniedrigt wird, d. h. ebenso wie die Temperatur der Eisbildung. Indem die genannten Forscher in 11800 Theilen Zinn atomistische Mengen verschiedener Metalle lösten (z. B. 65 Th. Zn) beobachteten sie die folgende Erniedrigung der Erstarrungstemperatur des Zinns: bei Zn um 2,53°, Cu um 2,47°, Ag um 2,67°, Cd um 2,16°, Pb um 2,22°, Hg um 2,3°, Sb um 2,0° und Al um 1,34°. Da die Methode Raoult's die Bestimmung des Molekulargewichts ermöglicht (S. 104), so kann aus der fast vollständigen Uebereinstimmung der erhaltenen Zahlen abgesehen vom Al, geschlossen werden, dass die Molekeln des Cu, Ag, Pb, Sb, ebenso wie die des Zn, Hg, Cd *je ein Atom in der Molekel enthalten*. Zu demselben Zwecke (der Bestimmung des Molekulargewichts der Metalle auf Grund ihrer gegenseitigen Löslichkeit) benutzte Ramsay (1889) die Aenderungen in der Tension der Dämpfe von Quecksilber (Seite 151), in welchem verschiedene Metalle gelöst waren; hierbei gelangte er zu demselben Resultate, dass die genannten Metalle je ein Atom in ihren Molekeln enthalten. Diese Beobachtungen erfordern übrigens noch eine weitere Ausarbeitung, um dieselbe Bedeutung zu erlangen, welche der Bestimmung des Molekulargewichts aus der Dampfdichte zukommt.

geht hierbei als salpetersaures Zinnoxydul in Lösung. Stärkere Salpetersäure (beim Erwärmen auch schwache) führt das Zinn in seine höhere Oxydationsstufe, SnO^2, über, welche hierbei in Form der sogenannten Metazinnsäure auftritt. Da diese in Salpeterlsäure unlöslich ist, so bleibt das Zinn ungelöst. Schwache Säuren, z. B. CO^2 und organische Säuren wirken selbst in Gegenwart von Sauerstoff auf das Zinn nicht ein, da Zinnoxyd keine energisch wirkende Base ist.

Zur Charakteristik des Zinns ist es von Wichtigkeit zu bemerken, dass es aus seinen Lösungen durch viele leichter oxydirbare Metalle, z. B. Zink, reduzirt wird.

Die **Verbindungen** des Zinns [37]) sind nach dem Typus SnX^2 und SnX^4 zusammengesetzt; ausserdem sind auch Verbindungen vom intermediären Typus Sn^2X^6 bekannt; dieselben gehen aber in den meisten Fällen sehr leicht in die Verbindungen des höheren und niederen Typus über und können daher nicht als selbstständige Formen vom Typus SnX^3 angesehen werden.

Zinnoxydul, SnO, erhält man im wasserfreien Zustande durch Kochen der Lösungen von Zinnoxydulsalzen mit ätzenden Alkalien; zunächst scheidet sich beim Einwirken des Aetzalkalis weisses Hydroxydul $Sn(OH)^2SnO$ aus, welches beim Erwärmen ebenso leicht sein Wasser verliert, wie Kupferhydroxyd. In diesem Zustande bildet das Zinnoxydul ein schwarzes, krystallinisches Pulver (vom spez. Gew. 6,7 und dem Atomvolum 20), das sich beim Erhitzen weiter oxydirt und in das Oxyd übergeht. Zinnhydroxydul löst sich leicht in Säuren und auch in Natron- und Kalilauge (nicht aber in Aetzammon) [38]). Diese Eigenschaft weist auf die schwach basischen Eigenschaften des Zinnoxyduls hin, das in vielen Fällen desoxydirend wirkt [39]).

37) Das Zinn bildet mehrere flüchtige Verbindungen, nach deren Dampfdichte das Molekulargewicht bestimmt werden kann. Solche Verbindungen sind z. B. $SnCl^4$ und $Sn(C^2H^5)^4$ (letztere siedet bei 150°). Für die Dampfdichte des Chlorürs $SnCl^2$ erhielt übrigens V. Meyer von der Siedetemperatur (606°) an bis zu 1100° keine konstanten Werthe, da aller Wahrscheinlichkeit nach die Molekel desselben sich von Sn^2Cl^4 zu $SnCl^2$ ändert, denn die Dampfdichte erwies sich kleiner als erstere und grösser als letztere Formel erfordert, näherte sich aber mit der Zunahme der Temperatur der letzteren, zeigte also eine dem Uebergange von N^2O^4 zu NO^2 analoge Erscheinung (Seite 306).

38) Bringt man eine alkaliche Zinnoxydullösung in rasches Sieden, so scheidet sich Zinn aus und in der Lösung bleibt Zinnoxyd: $2SnO = Sn + SnO^2$.

39) Weber erhielt (1882), indem er eine $SnCl^2$-Lösung mit Na^2SO^3 (einem als Reduktionsmittel die Oxydation des Oxyduls verhindernden Salze) fällte und den ausgewaschenen Niederschlag unter Abkühlen in HNO^3 löste, Krystalle von salpetersaurem Zinnoxydul $Sn(NO^3)^220H^2O$. Dieses Krystallhydrat schmilzt leicht und zerfliesst. Ausserdem bildet sich leicht das beständigere wasserfreie basische Salz $Sn(NO^3)^2SnO$. Als schwache Base bildet das Zinnoxydul überhaupt leicht basische Salze, analog den Basen CuO, PbO. Aus demselben Grunde entstehen auch

Von den Verbindungen, die dem Zinnoxydul entsprechen, ist das am häufigsten benutzte **Zinnchlorür** $SnCl^2$ (Zinndichlorid) besonders bemerkenswerth. Dasselbe enthält nur die Hälfte des Chlors, das in die Zusammensetzung des Zinnchlorids $SnCl^4$ (Zinntetrachlorids) eingeht und stellt eine durchscheinende, farblose, krystallinische Substanz dar, die bei 250° schmilzt und bei 606° siedet. In Wasser löst es sich anscheinend ohne Zersetzung (in Wirklichkeit zersetzt es sich aber theilweise, wie weiter unten gezeigt werden wird); auch in Alkohol ist es löslich. Zur Darstellung des Zinnchlorürs erhitzt man Zinn in trocknem Chlorwasserstoff, wobei Wasserstoff ausgeschieden wird, oder man löst Zinn in starker Salzsäure unter Erwärmen und dampft schnell ein. Hierbei scheiden sich Krystalle des monoklinen Systems von der Zusammensetzung $SnCl^22H^2O$ aus. Die wässrige Lösung des Zinnchlorürs absorbirt an der Luft Sauerstoff und scheidet einen Zinnoxyd enthaltenden Niederschlag aus. Daher ist es begreiflich, dass Zinnchlorürlösungen wie Reduktionsmittel wirken und als solche bei chemischen Untersuchungen öfters Anwendung finden, z. B. zur Reduktion von Metallen aus ihren Lösungen, denn selbst Quecksilber wird aus seinen Salzen durch Zinnchlorür im freien Zustande ausgeschieden. Diese reduzirende Fähigkeit wird auch in der Praxis benutzt, besonders in der Färberei, wo das krystallinische Zinnchlorür unter dem Namen *Zinnsalz* in ausgedehntem Maasse angewandt wird.

Zinnoxyd, SnO^2, findet sich in der Natur als Zinnstein und entsteht bei der Oxydation oder beim Verbrennen von erhitztem Zinn an der Luft als ein weisses oder gelbliches, schwer schmelzbares Pulver.

Man bereitet es in grossen Mengen, da es zur Herstellung der weissen Masse benutzt wird, welche die leicht flüssige Glas- oder Emailschicht bildet, mit der die gewöhnlichen Kacheln und ähnliche Gegenstände aus Thon überzogen werden. Aus sauren Lösungen von Zinnoxyd wird durch Einwirken von Aetzalkalien, aus alka-

---

mit SnX^2 leicht Doppelsalze, z. B. das Kalium-Zinnchlorür $SnK^2Cl^4H^2O$ und das Ammonium-Zinnchlorür $Sn(NH^4)^2Cl^4H^2O$. Dem Zinnchlorüre sind in vielen Beziehungen das Bromür $SnBr^2$ und das Jodür SnJ^2 ähnlich.

Von anderen Salzen des Zinnoxyduls ist noch das schwefelsaure Zinnoxydul $SnSO^4$ bekannt, welches beim Verdunsten einer Lösung von Zinnoxydul in Schwefelsäure unter dem Rezipienten einer Luftpumpe als krystallinisches Pulver zurückbleibt. In diesem Salze kommmt der schwache basische Charakter des Zinnoxyduls deutlich zum Vorschein. Beim Erhitzen zersetzt es sich ausserordentlich leicht, indem Zinnoxyd zurückbleibt und Schwefligsäuregas entweicht. Mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle bildet das schwefelsaure Zinnoxydul leicht Doppelsalze.

Gasförmiger HCl bildet mit $SnCl^22H^2O$ eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $SnCl^2HCl3H^2O$ (deren spez. Gewicht 2,3 und Erstarrungstemperatur $-27°$ ist) und das feste Salz $SnCl^2H^2O$ (Engel).

lischen durch Einwirken von Säuren das Hydrat $Sn(OH)^4$ gefällt, welches beim Erhitzen Wasser abgibt und in das Anhydrid SnO^2 übergeht. Die Unlöslichkeit dieses Anhydrids in Säuren weist schon auf den schwach basischen Charakter desselben hin. Beim Schmelzen mit Aetzalkalien (nicht mit K^2CO^3 oder $KHSO^4$) entstehen aus dem Anhydride in Wasser lösliche alkalische Verbindungen. Als Hydrat ist das Zinnoxyd, ebenso wie die Kieselerde, eine kolloidale Substanz, die in verschiedenen Modifikationen erscheint. Je nach der Darstellungsweise erhält man nämlich Hydrate, welche bei gleicher Zusammensetzung ein verschiedenes Aussehen und ein verschiedenes Verhalten zu Reagentien zeigen. Man unterscheidet z. B. die gewöhnliche Zinnsäure von der Metazinnsäure. Die **Zinnsäure** erhält man durch Fällen einer frisch bereiteten Lösung von Zinnchlorid $SnCl^4$ in Wasser mit Soda oder Ammoniak; der hierbei entstehende Niederschlag bildet nach dem Trocknen eine nicht krystallinische Masse, die sich leicht in starker Salz- oder Salpetersäure und auch in Natron- oder Kalilauge löst. Leichter erhält man die gewöhnliche Zinnsäure aus dem zinnsauren Natrium durch Einwirken von Säuren.

Die **Metazinnsäure** ist in Schwefelsäure und Salpetersäure unlöslich; sie entsteht bei der Behandlung von Zinn mit Salpetersäure als ein weisses, schweres Pulver, welches von Salzsäure nicht sogleich gelöst, aber so weit verändert wird, dass nach dem Abgiessen der Säure dem Rückstande durch Wasser bereits entstandenes Zinnchlorid $SnCl^4$ entzogen werden kann. In schwacher Alkalilauge ist die Metazinnsäure unlöslich, doch lässt sie sich durch Natronlauge in das Natriumsalz überführen, welches sich in *reinem Wasser* langsam, jedoch vollkommen löst, aber selbst in schwacher Natronlauge unlöslich ist. Schwache Salzsäure wirkt auf das gewöhnliche Hydrat, namentlich beim Kochen ein und scheidet Metazinnsäure aus. Hierauf beruht unter anderem die Fällung des weissen Niederschlages von Zinnhydroxyd aus den Lösungen von Zinnchlorür und Chlorid. Das Anfangs gelöste Zinnoxyd geht unter dem Einflusse von Salzsäure in Metazinnsäure über, welche in Gegenwart von Salzsäure in Waser unlöslich ist. Die Lösungen der Metazinnsäure unterscheiden sich von den Lösungen des gewöhnlichen Zinnoxyds; aber in Gegenwart eines Alkalis gehen sie in gewöhnliche Zinnsäure über, so dass die Metazinnsäure hauptsächlich den sauren Verbindungen des Zinnoxyds entspricht, die gewöhnliche Zinnsäure dagegen den alkalischen [40]). Den Aenderungen, denen das

40) Fremy suchte den Grund des Unterschiedes durch Polymerisation zu erklären und nahm an, dass die gewöhnliche Zinnsäure dem Oxyde SnO^2 und die Metasäure Sn^5O^{10} entspreche; wahrscheinlicher ist aber die Annahme, dass beide Säuren verschiedene Polymere von SnO^2 sind. Die Zinnsäure bildet mit Aetznatron das Salz Na^2SnO^3, welches auch beim Schmelzen der Metazinnsäure mit Aetznatron entsteht;



von Graham dargestellte, lösliche, kolloidale Hydrat des Zinnoxyds unterliegt, entsprechen die Umwandlungen, welche im Allgemeinen die Kolloide charakterisiren.

Das Zinnoxyd besitzt die Eigenschaften wenig energischer und zudem intermediärer Oxyde (wie Wasser, Thonerde und and.), d. h. es bildet salzartige Verbindungen sowol mit Basen, als auch mit Säuren, aber sowol diese, als auch jene sind leicht zersetzbar und unbeständig; trotzdem sind die sauren Eigenschaften deutlicher entwickelt, als die basischen, wie auch in SiO^2, GeO^2 und PbO^2. Hierdurch wird der Charakter der Verbindungen SnX^4 bestimmt.

Unter den Verbindungen, die dem Zinnoxyde entsprechen, ist das **Zinnchlorid** $SnCl^4$ (das auch Zinntetrachlorid genannt wird) besonders charakteristich. In wasserfreiem Zustande erhält man es durch direktes Einwirken von Chlor auf Zinn; es lässt sich leicht reinigen, da es eine bei 114° siedende, leicht überdestillirende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 2,28 bei 0° darstellt. An der Luft raucht es (Spiritus fumans Libavii), was auf den Charakter eines Chloranhydrides hinweist. Durch Wasser wird es jedoch zunächst nicht zersetzt, sondern gelöst und die Lösung scheidet beim Eindampfen das Krystallhydrat $SnCl^45H^2O$ aus. Nimmt man nur wenig Wasser, so bilden sich Krystalle von der Zusammensetzung $SnCl^43H^2O$, welche unter dem Rezipienten der Luftpumpe $^1/_3$ ihres Wassers verlieren. Eine grössere Wassermenge zersetzt aber die Lösung, namentlich beim Erwärmen in der Weise, dass Metazinnsäure ausgeschieden wird [41]).

---

dagegen bildet sich beim Einwirken schwacher Natronlauge auf die Metazinnsäure ein Salz von der Zusammensetzung $Na^2SnO^34SnO^2$(Fremy). Uebrigens löst sich auch die gewöhnliche Zinnsäure in dem Salze Na^2SnO^3(Weber), so dass beide Zinnsäuren (ebenso wie beide Kieselsäuren) die Fähigkeit besitzen, sich zu polymerisiren und sich wahrscheinlich nur durch den Grad der Polymerie unterscheiden. Ueberhaupt zeigt die Zinnsäure eine grosse Aehnlichkeit mit der Kieselsäure; Graham erhielt eine Lösung der Zinnsäure durch direktes Dialysiren ihrer alkalischen Lösung. Der Hauptunterschied der beiden Zinnsäuren besteht darin, dass die in HCl lösliche Metasäure mit H^2SO^4 einen Niederschlag gibt, der in der gewöhnlichen Säure nicht entsteht.

41) Bei der Bildung der Verbindung $SnCl^43H^2O$ findet eine so bedeutende Kontraktion statt, dass die entstehenden Krystalle, trotzdem sie Wasser enthalten, schwerer als $SnCl^4$ sind. Das fünf Wassermolekeln enthaltende Krystallhydrat absorbirt trocknen HCl und bildet eine Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,971, welche bei 0° Krystalle von der Zusammensetzung $SnCl^42HCl6H^2O$ ausscheidet; dieselben schmelzen bei 20° zu einer Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,925 (und entsprechen der analogen Platinverbindung (Engel).

Das Zinnchlorid bildet mit Metallchloriden leicht Doppelsalze, am bemerkenswerthesten ist das Ammonium-Zinnchlorid, $Sn(NH^4)^2Cl^6$, das sich durch seine Beständigkeit auszeichnet und unter dem Namen **Pinksalz** in Kattundruckereien als Beize benutzt wird. Mit Ammoniak verbindet sich das Zinnchlorid zu $SnCl^44NH^3$; sodann verbindet es sich auch mit Blausäure, Phosphorwasserstoff und Phosphorpentachlorid (zu $SnCl^4PCl^5$); mit Salpetrigsäureanhydrid und dessen Chloranhydride

Die **alkalischen Verbindungen des Zinnoxyds**, d. h. Verbindungen, in welchen das Oxyd SnO^2 die Rolle einer Säure spielt und welche folglich den Verbindungen der Kieselsäure und anderer Säuren von der Zusammensetzung RO^2 entsprechen, bilden sich sehr leicht; sie zeichnen sich durch ihre grosse Beständigkeit aus und werden in der Praxis verwandt. Ihre Zusammensetzung lässt sich meistens durch die Formel SnM^2O^3 d. h. $SnO(MO)^2$, analog $CO(MO)^2$, wo M=K oder Na ist, ausdrücken. Durch Säuren, selbst so schwache, wie Kohlensäure, werden diese Salze ebenso zersetzt, wie die entsprechenden Verbindungen der Thonerde oder der Kieselerde. Zur Darstellung des in Rhomboëdern krystallisirenden zinnsauren Kaliums von der Zusammensetzung $SnK^2O^33H^2O$ schmilzt man 8 Theile Aetzkali und fügt allmählich 3 Th. Metazinnsäure zu. Die Lö-

---

zu $SnCl^4N^2O^3$, resp. $SnCl^42NOCl$ u. s. w. Ueberhaupt ist beim Zinnchlorid die Fähigkeit sich mit den verschiedenartigsten Körpern zu verbinden, besonders entwickelt. Die Entwickelung dieser Fähigkeit beim Wasser, $AlCl^3$ und ähnlichen Körpern, welche ihrer Zusammensetzung nach den höchsten Verbindungsformen der Elemente entsprechen, weist darauf hin, dass in diesen Körpern noch weitere Affinitäten vorhanden sind, ausser denen, durch welche ihre Atome sich binden. Die Eigenthümlichkeit solcher Körper besteht eben darin, dass sie immer mit ganzen Molekeln in Verbindung treten, die auch isolirt existiren können, und dass sie in vielen Beziehungen den Verbindungen mit Krystallisationswasser ähnlich sind.

Mit Jod verbindet sich das Zinn nicht direkt, wenn aber Zinnfeilspäne mit einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff in einem zugeschmolzenen Rohre erhitzt werden, so bilden sich rothe Oktaëder von SnJ^4, welche bei 142° schmelzen und bei 295° sich verflüchtigen. Für die Geschichte der Chemie sind die Fluorverbindungen des Zinns von besonderem Interesse, da sie eine Reihe von Doppelsalzen bilden, welche mit den Salzen der Kieselfluorwasserstoffsäure SiR^2F^6 isomorph sind. Dieser Umstand ermöglichte auch die Feststellung der Formel SiO^2, da die Formel SnO^2 ausser Zweifel war. Indessen ist das **Zinnfluorid** SnF^4 selbst fast unbekannt; die demselben entsprechenden Doppelsalze entstehen aber sehr leicht beim Einwirken von Flusssäure auf alkalische Zinnoxydlösungen. Löst man z. B. Zinnoxyd in Kalilauge und setzt der Lösung Flusssäure zu, so erhält man das krystallinische Salz $SnK^2F^6H^2O$. Das Baryumsalz $SnBaF^63H^2O$ ist schwer löslich, ebenso wie das entsprechende Salz der Kieselfluorwasserstoffsäure. Besonders gut krystallisirend und daher für die Untersuchung wichtiger ist das leicht lösliche Strontiumsalz $SnSrF^62H^2O$; dasselbe ist mit dem entsprechenden Salze des Siliciums (und Titans) isomorph. Das Magnesiumsalz enthält $6H^2O$.

Das Zinndisulfid SnS^2 scheidet sich als gelber Niederschlag beim Einwirken von Schwefelwasserstoff auf saure Zinnsäurelösungen aus; es löst sich leicht in Schwefelammonium und Schwefelkalium, da es einen sauren Charakter besitzt und Thiozinnsalze bildet (vergl. Kap. 20). Im wasserfreien Zustande bildet das Sulfid goldgelbe, glänzende Schüppchen, welche sich durch längeres Erhitzen eines Gemisches von fein zertheiltem Zinn mit Schwefel und Salmiak darstellen lassen. In dieser Form wird das Zinndisulfid unter dem Namen Mussivgold zum Vergolden billiger Holzwaaren benutzt. Beim Erhitzen verliert das Disulfid allmählich Schwefel und geht in das braune Zinnmonosulfid SnS (Zinnsulfür) über. Letzteres löst sich in den Aetzalkalien. In Salzsäure ist das wasserfreie, geglühte, krystallinische Sulfür unlöslich, dagegen geht das gefällte, pulverförmige Sulfür beim Kochen mit starker Salzsäure in Lösung, indem es sich unter Ausscheidung von Schwefelwasserstoff zersetzt.

sung der entstandenen Masse scheidet beim Verdunsten im Exsikkator Krystalle von der angegebenen Zusammensetzung aus. Dieselbe Zusammensetzung besitzt auch das Natriumsalz. Das **zinnsaure Natrium** wird technisch im Grossen durch Erwärmen von Natronlauge mit Bleioxyd und metallischem Zinn dargestellt. Letzteres wirkt auf die alkalische Lösung des Bleioxyds in Natronlauge in der Weise ein, dass es metallisches Blei reduzirt und selbst in Lösung geht. Dieses ist besonders bemerkenswerth, denn das Zinn wird aus seinen Oxyd-Verbindungen mit Säuren durch Blei verdrängt, während das Blei aus seinen Verbindungen mit Alkalien durch Zinn verdrängt wird. Löst man die erhaltene Masse in Wasser und setzt dann Weingeist zu, so fällt zinnsaures Natrium aus, das man wieder in Wasser lösen und durch Umkrystallisiren reinigen kann. Es hat dann die Zusammensetzung $SnNa^2O^3 3H^2O$, wenn die Krystallisation aus starker Lösung vor sich geht und $10H^2O$, wenn es sich aus schwachen Lösungen bei niedriger Temperatur krystallisirt. In der Praxis wird dieses Salz als Beize in der Färberei, namentlich beim Färben von Kattunen benutzt. Metazinnsäure bildet mit kalter Natronlauge ein Salz von der Zusammensetzung $(NaHO)^2 5SnO^2 3H^2O$; auf Grund dieses letzteren betrachtete Fremy die Metazinnsäure als eine polymere Verbindung.

Unter den Analogen des Si nimmt das Zinn dieselbe Stelle ein, wie Cd und In unter den Analogen des Mg und Al, und in derselben Stellung, in welcher zu diesen beiden letzteren die Analoga von grösserem spezifischen Gewichte, nämlich Hg und Tl stehen, welche ein höheres Atomgewicht und besondere Eigenschaften besitzen, befindet sich in Beziehung auf das Silicium das **Blei** (Pb=206), das schwerste Analogon dieser Gruppe, das sowol ähnliche, als auch besondere Eigenschaften aufweist. Die wichtigste Eigenheit der Bleiverbindungen ist die im chemischen Sinne viel geringere Beständigkeit der höchsten Form PbX^4, z. B. PbO^2 im Vergleich mit der niederen PbO. Letzterer entsprechen die gewöhnlichen Verbindungen des Bleis und ausserdem ist PbO, wenn auch keine besonders energische, so doch eine deutliche Base, welche leicht basische Salze $PbX^2(PbO)^n$ bildet.

Das **Blei** findet sich in der Natur selten, aber in bedeutenden Massen als **Bleiglanz** PbS, d. h. Schwefelblei. Das spezifische Gewicht desselben ist 7,58; er ist von grauer Farbe und bildet Krystalle des regulären Systems, die Metallglanz besitzen. In Säuren ist weder das natürliche, noch das künstliche (beim Fällen von PbX^2-Salzen mit H^2S als schwarzer Niederschlag entstehende) Schwefelbei löslich [42]); beim Erhitzen schmilzt es an der

42) Das Schwefelblei wird durch Zink und Salzsäure vollständig zu metallischem Blei reduzirt, indem aller Schwefelwasserstoff entweicht.



Luft und durch viele Oxydationsmittel (H^2O^2, KNO^3) kann es vollkommen oder theilweise in das weisse schwefelsaure Blei $PbSO^4$ übergeführt werden. Dieses letztere Salz, das gleichfalls in Wasser unlöslich ist [43]), kommt in der Natur nur selten vor. Ziemlich selten sind auch das chromsaure, vanadinsaure, phosphorsaure und ähnliche Salze des Bleies. Nur das kohlensaure Blei $PbCO^3$ wird zuweilen in grossen Massen angetroffen, besonders im Altaigebirge. Das Schwefelblei wird nicht selten zur Gewinnung des darin enthaltenen Silbers verarbeitet; übrigens ist auch die Anwendung des Bleis selbst in der Praxis eine sehr ausgedehnte. Zur Gewinnung des Bleis in grossem Maasstabe sind hauptsächlich zwei Methoden in Anwendung. Die eine beruht auf der Zersetzung des Schwefelbleis durch Glühen mit metallischem Eisen, welches den Schwefel entzieht und ein leicht flüssiges Schwefeleisen bildet, das sich mit dem reduzirten Blei, da dieses viel schwerer ist, nicht vermischt. Die zweite Methode, die häufiger angewandt wird, besteht darin, dass das Bleierz (das wenig Gangart enthalten darf, welche durch Auswaschen leicht zu entfernen ist) in Flammöfen unter Luftzutritt stark erhitzt wird. Hierbei oxydirt sich ein Theil zu schwefelsaurem Blei $PbSO^4$ und zu Bleioxyd. Nachdem dies geschehen ist, muss der Luftzutritt abgesperrt werden, damit die oxydirten Bleiverbindungen mit dem zurückgebliebenen Schwefelblei in Reaktion treten können. Das Resultat dieser Reaktion sind Schwefligsäuregas und metallisches Blei. Es entsteht zuerst aus $PbS+O^3$ Bleioxyd und Schwefligsäuregas $PbO+SO^2$ und aus $PbS+O^4$ noch schwefelsaures Blei $PbSO^4$, woranf dann PbO und $PbSO^4$ mit dem Rest von PbS in Reaktion treten: $2PbO+PbS=3Pb+SO^2$ und auch $PbSO^4+PbS=2Pb+2SO^2$ [44]).

Das Blei ist ein allgemein bekanntes Metall vom spezifischen Gewichte 11,3; die bläuliche Farbe und der starke Metallglanz frischer Schnittflächen des Bleis verschwinden an der Luft ziem-

43) $PbSO^4$ findet sich in der Natur (als Anglesit) in durchsichtigen, glänzenden Krystallen vom spezif. Gewicht 6,3, die mit $BaSO^4$ isomorph sind. Dasselbe Salz entsteht auch beim Vermischen von Schwefelsäure und ihren löslichen Salzen mit Lösungen von Bleisalzen als ein schwerer, weisser Niederschlag, der in Wasser und Säuren unlöslich ist, sich aber in einer Lösung von weinsaurem Ammonium, in Gegenwart eines Ammoniak-Ueberschusses, und auch in Aetzammoniak löst und sich hierdurch von den analogen Salzen des Baryums und Strontiums unterscheidet.

44) Da das Blei aus seinen Erzen leicht reduzirt wird und die Erze selbst schon ein metallisches Aussehen haben, so darf es nicht Wunder nehmen, dass dasselbe schon im Alterthume bekannt war und dass seine Eigenschaften von den Alchemisten genau untersucht waren, welche dem Blei den Namen Saturn gegeben hatten. Daher nennt man auch noch jetzt in der Medizin z. B. das essigsaure Salz, das einen süsslichen Geschmack besitzt, Saturnzucker (Bleizucker). Aus Bleisalzlösungen reduzirt Zink das metallische Blei in Form einer verzweigten, aus verwachsenen Krystallen bestehenden Masse, die unter dem Namen Saturn- oder Bleibaum bekannt ist.

lich rasch, da es sich mit einem, freilich sehr dünnen Ueberzuge von Oxyd und Salz bedeckt, deren Bildung durch die Feuchtigkeit und die Kohlensäure der Luft bedingt wird. Das Blei schmilzt bei 326° und krystallisirt aus dem geschmolzenen Zustande in Oktaëdern. Es ist so weich, dass es sich mit einem Messer leicht schneiden, sich zu biegsamen Röhren und Platten verarbeiten lässt und zum Schreiben auf Papier dienen kann. Natürlich kann das Blei infolge seiner Weichheit nicht so allgemein Verwendung haben, wie die meisten anderen Metalle; dagegen ist es als ein Metall, das von vielen chemischen Reagentien nur schwer angegriffen wird, sich zusammenlöthen und zu Platten, Röhren u. s. w. ausziehen lässt, für manche technische Anwendung höchst werthvoll. Bleiröhren benutzt man zu Leitungen für Wasser [45]) und andere Flüssigkeiten, Bleiplatten zum Belegen von Gefässen für Flüssigkeiten, welche, wie z. B. viele Säuren, auf andere Metalle einwirken. Es bezieht sich dies besonders auf Schwefel- und Salzsäure, die bei nie deren Temperaturen auf Blei in massiven Stücken nicht einwirken und wenn auch an der Oberfläche des Metalls $PbSO^4$ und $PbCl^2$ entstehen, so schützen diese Salze, die sich weder in Wasser, noch in Säuren lösen, die übrige Masse des Bleies von der weiteren Einwirkung [46]).

Alle löslichen Bleipräparate sind giftig. In Weissglühhitze sublimirt das Blei theilweise, während seine Dämpfe sich oxydiren und verbrennen. Die Oxydation des Bleis geht auch bei niederen

---

45) Aus neuen Bleiröhren nimmt Wasser infolge seines Gehalts an Sauerstoff, Kohlensäure u. s. w. eine geringe Menge von Bleiverbindungen auf; sind aber die Röhren erst in Gebrauch, so bedecken sie sich sehr bald unter der Einwirkung des durchfliessenden Wassers mit einer Schicht von $PbSO^4$, $PbCO^3$ und PCl^2 — alles Salze, die in Wasser unlöslich sind und das Blei vor der weiteren Einwirkung schützen; daher können Bleiröhren zu Wasserleitungen ohne Nachtheil benutzt werden.

46) In der Praxis findet das Blei nicht nur zu Röhren und Platten Verwendung, sondern auch, seines hohen spezifischen Gewichtes wegen, im Gemisch mit geringen Mengen anderer Metalle zu Flintenkugeln und zu Schrot. Grosse Mengen von Blei werden (an Stelle von Quecksilber) zur Extraktion von Silber und Gold aus silberarmen Erzen und zur Darstellung von chemischen Präparaten, namentlich von Bleiweiss und Chromgelb benutzt. Letzteres—das **chromsaure Blei** $PbCrO^4$ (Bleichromat) zeichnet sich durch seinen schönen gelben Farbenton aus und wird vielfach als Farbe, besonders zum Gelbfärben von Geweben angewandt. Man lässt hierbei das Chromgelb auf dem Gewebe selbst durch Einwirken eines löslichen Bleisalzes auf chromsaures Kalium entstehen. Das chromsaure Blei findet sich in der Natur als Rothbleierz; es ist weder in Wasser, noch in Essigsäure löslich, löst sich aber in Kalilauge. Zu den sogen. Zinngeräthen wird eine Legirung aus 5 Th. Sn und 1 Th. Pb verwandt. Die Zinnfolie ist eine Bleilegirung mit $^1/_2$ oder 1 oder 2 Th. Sn. Nach den Beobachtungen von Rudberg lässt sich unter den Legirungen des Pb mit Sn die Legirung von der Zusammensetzung $PbSn^3$ deutlich unterscheiden, da das Sinken der Temperatur beim Abkühlen dieser Legirungen bis zu 187° geht, d. h. bis zur Erstarrungstemperatur der Legirung $PbSn^3$. Die Zusammensetzung der Legirung $PbSn^3$ entspricht 37 pCt Pb und 63 pCt Sn.

Temperaturen leicht vor sich. Wasser zersetzt das Blei nur bei Weissgluth; aus Säuren entwickelt es keinen Wasserstoff, abgesehen von sehr konzentrirter Salzsäure, wenn diese bei ihrer Siedetemperatur einwirkt. Verdünnte Schwefelsäure wirkt gar nicht oder nur sehr schwach auf die Oberfläche des Bleis ein, während konzentrirte beim Erwärmen mit Blei unter Ausscheidung von SO^2 zersetzt wird. Das beste Lösungsmittel für Blei ist Salpetersäure, welche dasselbe in das lösliche Salz $Pb(NO^3)^2$ überführt. Obgleich also Säuren auf Blei direkt nur schwierig einwirken, was für die Anwendung desselben in der Praxis wichtig ist, **so tritt das Blei dennoch** (ebenso wie Kupfer) **bei Luftzutritt ausserordentlich leicht mit vielen**, sogar relativ schwachen **Säuren in Reaktion.** Am bekanntesten ist die in der Praxis häufig benutzte Einwirkung von Essigsäure auf das Blei. In Essigsäure getauchtes Blei verändert sich nicht und geht auch nicht in Lösung; wenn aber Blei nur zum Theil mit Essigsäure zusammenkommt, während es zum anderen Theil in Berührung mit der Luft bleibt oder wenn Blei einfach mit einer dünnen Schicht Essigsäure so bedeckt wird, dass die Luft zutreten kann, so wird es durch den Sauerstoff der Luft in Bleioxyd übergeführt, das sich mit der Essigsäure zu dem in Wasser löslichen essigsauren Blei verbindet. Bei genügendem Luftzutritt entsteht hierbei nicht nur neutrales, sondern auch basisches essigsaures Blei [47]).

---

47) Die Zusammensetzung des neutralen essigsaures Bleis, das seines süsslichen Geschmackes wegen in der Praxis **Bleizucker** genannt wird, ist: $Pb(C^2H^3O^2)^2 3H^2O$. In Krystallen lässt sich dieses Salz nur aus sauren Lösungen erhalten. Es besitzt die Fähigkeit noch Bleioxyd und metallisches Blei in Gegenwart von Luft zu lösen. Hierbei entsteht das in Wasser und Alkohol lösliche basische Salz: $Pb(C^2H^3O^2)^2 PbH^2O^2$. Da dieses Salz aus einer paaren Anzahl von Atomen besteht, ebenso wie das Essigsäurehydrat $C^2H^4O^2H^2O = C^2H^3(OH)^3$, so lässt es sich als dieses Hydrat, in welchem zwei Wasserstoffatome durch Blei ersetzt sind, d. h. als $C^2H^3(OH)O^2Pb$ betrachten. Dieses basische Salz wird in der Medizin als äusserliches Mittel bei Entzündungen zum Auflegen auf Wunden (Bleikompresse) u. s. w. benutzt und in der Technik dient es zur Darstellung des Bleiweisses. Ausserdem sind noch andere basische essigsaure Bleisalze bekannt, die noch mehr Bleioxyd enthalten. Nach der eben angegebenen Vorstellung von der Zusammensetzung des erwähnten essigsauren Bleis ist auch ein Salz von der Zusammensetzung $(C^2H^3)^2(O^2Pb)^3$ möglich; offenbar existiren aber noch basischere Salze. Da der Charakter der Salze auch von der Eigenschaft der in ihnen enthaltenen Base abhängt, so ergibt sich, dass in dem Bleihydroxyde von der Zusammensetzung HOPbOH, die beiden Hydroxylgruppen sowol einzeln als auch gleichzeitig durch Säurereste ersetzt werden können. Durch Ersetzen beider Hydroxylgruppen enthält man das neutrale Salz XPbX und wenn nur das eine Hydroxyl ersetzt wird, so gelangt man zum basischen Salz XPbOH. Ausser diesem normalen Hydrate bildet aber das Blei auch noch Polyhydrate $Pb(OH)^2 nPbO$. Stellt man sich nun vor, dass in solchen Polyhydraten beide Hydroxyle durch Säurereste ersetzt werden, so erklärt sich die Fähigkeit zur Bildung basischer Salze aus den Eigenschaften eben der Base, welche in diese Salze eingeht.



Wenn Blei sich in der Luft, [48]) beim Erhitzen oder in Gegenwart von Säuren bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, so bildet es Verbindungen von Typus PbX^2. Das **Bleioxyd** PbO ist in der Praxis unter dem Namen **Glätte** oder Silberglätte und Massicot bekannt. (Die Bezeichnung Silberglätte erklärt sich aus der Bildung derselben bei der Gewinnung von Silber aus Bleierzen). Geht die Oxydation des in der Luft erhitzten Bleis bei hoher Temperatur vor sich, so schmilzt das entstehende Bleioxyd und beim Abkühlen erhält man es in geschmolzenen Massen, die in gelbe Schüppchen zerfallen, deren spezif. Gewicht 9,3 ist; in diesem Zustande wird das Oxyd Glätte (Lithargyrum) genannt. Die Bleiglätte wird hauptsächlich zur Darstellung von Bleisalzen und zur Gewinnung des Bleis selbst benutzt, sodann auch zur Herstellung von Oelfirniss aus trocknenden Oelen, z. B. Leinöl [49]). Bei vorsichtiger Oxydation und schwachem Erhitzen bildet das Blei den **Massicot**, — pulverförmiges (nicht geschmolzenes) Bleioxyd. Am besten lässt sich der Massicot durch Glühen von salpetersaurem Blei darstellen; er bildet sich auch beim Glühen von Bleioxyd. Der Massicot besitzt eine gelbe Farbe und unterscheidet sich von der Glätte dadurch, dass er mit Säuren nur schwierig Bleisalze bildet. Mit Wasser angefeuchteter Massicot zieht z. B. an der Luft schwerer Kohlensäure an, als Glätte. Uebrigens lässt sich auch annehmen, dass dieser Unterschied durch die oberflächliche Bildung von Bleihyperoxyd bedingt wird, auf welches Säuren nicht einwirken. Jedenfalls löst sich Bleioxyd relativ leicht in Salpeter- und Essigsäure. In Wasser ist es kaum löslich, verleiht demselben aber alkalische Reak-

48) Vom niederen Typus PbX sind nur wenige Verbindungen bekannt, und noch weniger vom intermediären Typus PbX^3. Zum ersteren gehört das sogenannte Bleisuboxyd Pb^2O, das man durch Glühen von oxalsaurem Blei unter Luftabschluss erhält. Dasselbe ist ein schwarzes Pulver, das beim Einwirken von Säuren und schon beim Erhitzen leicht in metallisches Blei und Bleioxyd zerfällt. Diesen Charakter zeigen alle wahren Suboxyde. Das Bleisuboxyd bildet keine bestimmten Salze PbX; daher kann es ebenso wenig für ein salzbildendes Oxyd angesehen werden, wie die Oxydationsformen des Bleis, welche mehr Sauerstoff als das Bleioxyd PbO und weniger als das Superoxyd PbO^2 enthalten. Solcher Verbindungen bildet das Blei wenigstens zwei (vergl. weiter unten). Man kennt z. B. ein Oxyd von der Zusammensetzung Pb^2O^3; dasselbe zerfällt aber beim Einwirken von Säuren in Bleioxyd, welches sich löst, und Bleisuperoxyd, das zurückbleibt. Ein solches Oxyd ist auch die Mennige.

49) Beim Kochen von trocknenden Oelen geht das Bleioxyd theilweise in Lösung, indem eine seifenähnliche Verbindung entsteht, welche Sauerstoff anziehen und zu einer harzigen Masse erhärten kann; eine solche Masse bilden eingetrocknete Oelfarben. Möglicher Weise spielt hier auch das Glycerin eine Rolle.

Beim Vermischen von sehr fein zerriebener Bleiglätte (50 Th.) mit wasserfreiem Glycerin (5 cc.) bildet sich ein sehr schnell (in 2 Minuten) erhärtender Kitt, welcher weder in Wasser, noch in Oelen löslich ist. Das Erhärten beruht auf einer Reaktion zwischen PbO und $C^3H^8O^3$ (Morawsky). Dieser Kitt kann beim Zusammenstellen von Apparaten benutzt werden.



tion, indem natürlich zuerst Bleihydroxyd entsteht. Die Hauptmenge des Bleioxyds verbindet sich aber nicht mit dem Wasser.

Das **Hydrat** des Bleioxyds (Bleihydroxyd) bildet sich als weisser Niederschlag beim Einwirken von Aetzalkalien in geringer Menge auf Lösungen von Bleisalzen. In überschüssiger Alkalilauge löst sich das Bleihydroxyd, was auf die relativ schwach basischen Eigenschaften des Bleioxyds hinweist. Das normale Hydrat des Bleioxyds, dessen Zusammensetzung $Pb(OH)^2$ den neutralen Salzen dieses Metalles entsprechen würde, ist im freien Zustande unbekannt, denn es existirt nur eine Verbindung dieses Hydrats mit Bleioxyd: $Pb(OH)^2 2PbO$ oder $Pb^3O^2(OH)^2$. Man erhält sie in weissen glänzenden, oktaëdrischen Krystallen beim Vermischen von basisch-essigsaurem Blei mit Ammoniak unter schwachem Erwärmen. Die basischen Eigenschaften dieses Hydrats treten z. B. darin hervor, dass es aus der Luft Kohlensäure anzieht. Beim Kochen der alkalischen Lösung des Hydrats fällt das Bleioxyd in Form eines krystallinischen Pulvers aus.

Das Bleioxyd bildet nur wenige lösliche Salze, z. B. essigsaures und salpetersaures Blei. Die meisten Bleisalze (z. B. $PbSO^4$, $PbCO^3$, PbJ^2 u. s. w.) sind in Wasser unlöslich. Diese Salze sind farblos oder schwach gelb gefärbt, wenn die entsprechende Säure farblos ist. Im Bleioxyd ist die **Fähigkeit zur Bildung von basischen Salzen** PbX^2nPbO oder $PbX^2nPbH^2O^2$ ausserordentlich entwickelt. Dieselbe Fähigkeit sahen wir schon in der Magnesia und auch in den Salzen des Quecksilberoxyds, aber das Bleioxyd bildet basische Salze noch leichter, dagegen Doppelsalze seltener.[50]).

50) Sehr bemerkenswerth ist, dass das Blei nicht nur basische Salze leicht bildet, sondern auch solche, die mehrere Säuregruppen enthalten. Das kohlensaure Blei z. B. findet sich in der Natur und bildet Verbindungen mit Chlorblei und schwefelsaurem Blei. Erstere Verbindung, **das Hornblei**, von der Zusammensetzung $PbCO^3PbCl^2$, erscheint in der Natur in quadratischen Prismen und wird künstlich durch einfaches Kochen von Chlorblei mit kohlensaurem Blei dargestellt. Die analoge Verbindung der neutralen Salze $PbSO^4PbCO^3$ findet sich in der Natur unter dem Namen **Lanarkit** in monoklinen Krystallen. Der **Leadhillit** besteht aus $PbSO^4 3PbCO^3$ und findet sich gleichfalls in gelblichen Tafeln des monoklinen Systems. Wir lenken die Aufmerksamkeit auf diese Salze, da es sehr wahrscheinlich ist, dass die Bildung derselben sich im Zusammenhange mit der Bildung der basischen Salze befindet, und da zur Erklärung der Existenz dieser Salze die folgenden Erwägungen dienen können: bei der Beschreibung der Kieselerde wurde der Begriff der Polymerisation ausführlich entwickelt; es muss nun nothwendiger Weise angenommen werden, *dass auch viele andere Oxyde eine polymere Zusammensetzung besitzen.* PbO^2 z. B. kann ebenso ein polymerer Körper sein, wie SiO^2, d. h. die Zusammensetzung des Bleidioxyds kann Pb^nO^{2n} sein, da $PbMe^4$ und $PbEt^4$ flüchtige Körper sind, während PbO^2 nicht flüchtig und der Kieselerde in dieser Beziehung sehr ähnlich ist, sich dagegen von CO^2 scharf unterscheidet. Mit noch grösserer Wahrscheinlichkeit lässt sich dem Bleioxyde die polymere Struktur Pb^nO^n zuschreiben, da dieses sich in seinen physikalischen Eigenschaften vom Bleidioxyd ebenso wenig unterscheidet wie CO von CO^2 und da es eine ungesättigte Verbindung ist, in der

Unter den löslichen Bleisalzen ist das **salpetersaure Blei** am bekanntesten und in der chemischen Praxis am meisten benutzt; man erhält es durch direktes Auflösen von Blei oder Bleioxyd in Salpetersäure. Das neutrale Salz $Pb(NO^3)^2$ krystallisirt in Oktaëdern, löst sich in Wasser und hat das spezifische Gewicht 4,5. Beim Einwirken einer Lösung dieses Salzes auf Bleiweiss oder beim Kochen derselben mit Glätte entsteht das basische Salz $Pb(OH)(NO^3)$, dessen krystallinische Nadeln in kaltem Wasser nur wenig, in heissem dagegen ziemlich leicht löslich sind; hierin ähnelt das Salz dem Bleichloride. Beim Glühen des salpetersauren Salzes erhält man entweder Bleioxyd oder eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleihyperoxyd.

Das **Chlorblei** $PbCl^2$ (Bleichlorid) fällt beim Vermischen konzentrirter Lösungen von löslichen Bleisalzen mit HCl oder MCl aus. In heissem Wasser ist es übrigens ziemlich löslich, wenn daher schwache oder erhitzte Lösungen angewandt werden, so entsteht kein Niederschlag von $PbCl^2$. Beim Abkühlen einer heissen Lösung scheidet sich das Chlorblei in glänzenden prismatischen Krystallen aus, die beim Erwärmen schmelzen (wie AgCl, aber in Ammoniak unlöslich sind). In der Natur kommt das Chlorblei nur selten vor. Beim Erhitzen an der Luft kann es die Hälfte seines Chlors gegen

---

die Fähigkeit zur Vereinigung seiner Molekeln unter einander (zur Polymerisation) noch mehr entwickelt sein muss, als in PbO^2. Diese Annahme der polymeren Zusammensetzung des Bleioxyds indessen würde keine reale Bedeutung haben und könnte nicht als zulässig betrachtet werden, wenn die erwähnten basischen und gemischten Salze des Bleis nicht existiren würden. Das Bleioxyd entspricht offenbar den Salzen von der Zusammensetzung Pb^nX^{2n} und da nach dieser Vorstellung die Anzahl der X in den Bleisalzen bedeutend ist, so erklärt sich daraus die Verschiedenheit derselben. Die basischen Salze ergeben sich beim Ersetzen eines Theiles dieser X durch Hydroxyle (OH) oder Sauerstoff $X^2 = O$, wenn der andere Theil durch Säurereste ersetzt ist; die gemischten Salze erhält man, wenn X gleichzeitig durch verschiedene Säurereste ersetzt wird. Um die Zusammensetzung der meisten Bleisalze vergleichen zu können, lässt sich z. B. annehmen, dass $n = 12$ ist; dann ergibt sich, dass die oben genannten Verbindungen die folgende Zusammensetzung besitzen: Bleioxyd $Pb^{12}O^{12}$, dessen krystallinisches Hydrat $Pb^{12}O^8(HO)^8$, Chlorblei $Pb^{12}Cl^{24}$, Bleioxychlorid $Pb^{12}Cl^{12}O^6$ und $Pb^{12}(OH)^6Cl^6O^6$, Mendipit $Pb^{12}Cl^8O^8$, neutrales kohlensaures Blei $Pb^{12}(CO^3)^{12}$, krystallinisches basisches Salz $Pb^{12}OH^6(CO^3)^6$, Bleiweiss $Pb^{12}(CO^3)^8(HO)^8$, Hornblei $Pb^{12}Cl^{12}(CO^3)^6$, Lanarkit $Pb^{12}(CO^3)^6(SO^4)^6$, Leadhillit $Pb^{12}(CO^3)^9(SO^4)^3$ u. s. w. Die Zahl 12 ist hier nur um Brüche zu vermeiden gewählt. Die Polymerisation kann möglicher Weise viel weiter gehen.

Der Begriff der Polymerisation der Oxyde, den ich seit der 1-sten (russischen) Auflage dieses Werkes (1869) beständig durchzuführen suchte, beginnt jetzt eine allgemeinere Verbreitung zu finden. Als Beweis für diese Polymerisation führen Henry, Carnelley und Walker und Andere den Umstand an, dass die Hydrate der meisten Oxyde ihr Wasser nur allmählich und zuletzt nur schwer verlieren und dass die Oxyde nicht so leicht flüssig und flüchtig sind, wie die entsprechenden Chloride, während der Sauerstoff sich doch schwerer als das Chlor verflüssigt und auch schwerer in den festen Zustand übergeht.



Sauerstoff austauschen und in das basische Salz, das Bleioxychlorid $PbCl^2PbO$ übergehen, welches auch beim Zusammenschmelzen von Chlorblei mit Bleioxyd entsteht. Die Reaktion des Clorbleis mit Wasserdampf bestätigt von Neuem den schwach basischen Charakter des Bleis und die Fähigkeit seiner Salze mit Wasser in doppelte Umsetzungen einzugehen: $2PbCl^2 + H^2O = PbCl^2PbO + 2HCl$. Aus der wässrigen Lösung des Chlorbleis fällt Ammoniak einen weissen Niederschlag, der beim Glühen Wasser verliert und die Zusammensetzung $Pb(OH)ClPbO$ zeigt. Diese Verbindung entsteht auch beim Einwirken der Lösungen von Chlormetallen auf andere lösliche basische Bleisalze [51]).

Von den basischen Salzen des Bleioxyds findet das basisch kohlensaure Blei oder das **Bleiweiss** die ausgebreitetste Anwendung, da es sich durch eine werthvolle Eigenschaft — das sogenannte Deckvermögen auszeichnet, welches dem schwefelsauren Blei und anderen weissen pulverförmigen Körpern abgeht oder nur in geringem Masse eigen ist. Das Deckvermögen besteht darin, dass eine geringe Menge mit Oel vermischten Bleiweisses sich gleichmässig vertheilen lässt und beim Auftragen auf anzustreichende Flächen (z. B. von Holz oder Metall) einen dichten Ueberzug bildet, so dass selbst durch eine dünne Schicht von Bleiweiss die bedeckte Fläche nicht mehr durchscheint [52]). Das Bleiweiss oder das ba-

---

51) Beim Vermischen einer Lösung von basisch-essigsaurem Blei mit einer Lösung von Chlorblei erhält man ein ähnliches basisches Salz von weisser Farbe, das auch an Stelle von Bleiweiss benutzt wird. Es bildet sich entsprechend der Gleichung: $2PbX(OH)PbO + PbCl^2 = 2Pb(OH)ClPbO + PbX^2$. Selbst in der Natur kommen solche basische Bleiverbindungen vor, so z. B. der Mendipit $PbCl^22PbO$, der in glänzenden, gelblich weissen Massen auftritt. Beim Erhitzen von Mennige mit Salmiak bilden sich ähnliche viel basischere Verbindungen des Chlorbleis, welche unter dem Namen *Kasseler Gelb* von der Zusammensetzung $PbCl^2nPbO$ als Farbe verwandt werden.

Das **Jodblei** PbJ^2 (Bleijodid) ist noch weniger löslich als Chlorblei; daher bildet es sich leicht beim Mischen von Bleisalzlösungen mit KJ. Es scheidet sich als ein gelbes Pulver aus, das sich in siedendem Wasser löst und beim Abkühlen dann in stark glänzenden, krystallinischen Schüppchen von gelber Farbe ausscheidet. Die Salze $PbBr^2$, PbF^2, $Pb(CN)^2$ und $Pb^2Fe(CN)^6$ sind gleichfalls in Wasser unlöslich und bilden weisse Niederschläge.

52) Merkwürdiger Weise besteht zwischen gekochtem Leinöl und Bleiweiss eine besondere Art von Anziehung, wie sich aus folgendem Versuche ergibt. Wenn man Bleiweiss mit Wasser zerreibt, in dem dasselbe, trotzdem es schwerer als Wasser ist, einige Zeit lang suspendirt bleibt und von dem es leicht benetzt wird, darauf gekochtes Leinöl zusetzt und schüttelt, so setzt sich am Boden des Gefässes ein Gemisch des Oeles mit Bleiweiss ab. Obgleich also das Leinöl viel leichter als Wasser ist, so schwimmt es dennoch nicht auf, sondern wird vom Bleiweiss zurückgehalten, und sinkt mit ihm zu Boden. Uebrigens bildet sich hierbei keine vollständige Verbindung und findet auch keine Lösung statt, denn beim Behandeln des Gemisches mit Aether oder mit einer anderen Flüssigkeit, in der das Leinöl löslich ist, löst sich dasselbe, während das Bleiweiss unverändert zurückbleibt.

sisch-kohlensaure Blei [53]) besitzt nach dem Trocknen bei 120° die Zusammensetzung $Pb(OH)^2 2PbCO^3$. Man kann es durch Zusetzen von Sodalösung zur Lösung eines basischen Bleisalzes, z. B. von basisch essigsaurem Blei, und auch beim Einwirken von Kohlensäuregas auf eine Lösung dieses letzteren Salzes erhalten. Zu diesem Zwecke bringt man in das Gefäss CD (Fig. 129) die Lösung des basisch essigsauren Bleis, welches in dem Behälter A aus Glätte und einer Lösung von neutralem essigsaurem Blei dargestellt wird. Letzteres entsteht beim Einwirken von Kohlensäuregas auf das basisch essigsaure Blei und wird nach A mittelst der Pumpe H hinaufgepumpt. In A entsteht ein basisches Salz, dessen Zusammensetzung sich $Pb^4(OH)^6(C^2H^3O^2)^2$ nähert und dessen Lösung mit $2CO^2$ einen Niederschlag von Bleiweiss $Pb^3(OH)^2(CO^3)^2$ bildet, während neutrales essigsaures Blei $Pb(C^2H^3O^2)^2$ gelöst bleibt

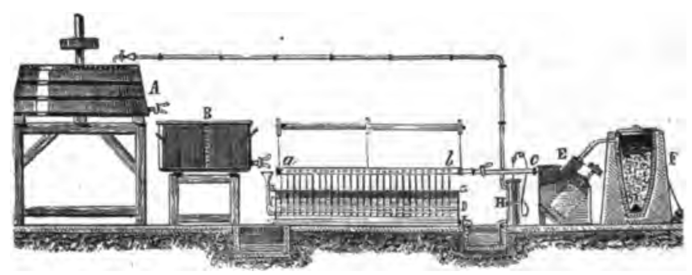


Fig. 129. Fabrikmässige Darstellung von Bleiweiss.

und in den Behälter A zurückgepumpt wird, wo es mit PbO zusammenkommt und (durch Schütteln) wieder in das basische Salz übergeführt wird. Die Lösung des letzteren wird zuerst in das

53) Das Bleiweiss lässt sich als zum Typus Pb^3X^6 gehörig betrachten, in welchem X^4 durch $(CO^3)^2$ ersetzt sind, oder als ein Salz, das dem normalen Hydrat der Kohlensäure $C(OH^4)$ entspricht, in welcher $^3/_4$ des Wasserstoffs durch Blei ersetzt sind. Diese Betrachtungsweise lässt sich durch die Existenz eines Salzes, in welchem aller Wasserstoff dieses Hydrats der Kohlensäure durch Blei ersetzt ist, d. h. des Salzes CO^4Pb^2, rechtfertigen. Man erhält dieses Salz als eine krystallinische, weisse Substanz beim Einwirken von Wasser und Kohlensäure auf Blei. Das neutrale Salz $PbCO^3$ findet sich in der Natur als Weissbleierz (vom spezif. Gewicht 6,47) in Krystallen, die mit dem Aragonite isomorph sind; künstlich scheidet es sich als ein weisser, schwerer Niederschlag bei der doppelten Umsetzung zwischen salpetersaurem Blei und Soda aus. Die beiden Salze CO^4Pb^2 und $PbCO^3$ sind also dem Bleiweiss analog; aber in der Praxis wird ausschliesslich dieses letztere benutzt, da es sich leicht darstellen lässt und sich durch sein grosses Deckvermögen auszeichnet, welches von der feinen Beschaffenheit des Salzes abhängt.

Von den vielen Methoden der Bleiweissfabrikation besteht die in Russland häufig angewandte (z. B. in Moskau in der Fabrik von Ossowetzky) darin, dass ein Gemisch von Massicot mit Essigsäure oder Bleizucker (das von Zeit zu Zeit umgerührt wird) der Einwirkung von kohlensäurehaltiger Luft ausgesetzt wird. Die Kohlensäure wird absorbirt und nach wiederholtem Umrühren (unter Zusatz von Wasser) geht zuletzt die ganze Masse in Bleiweiss über, das auf diese Weise in Form eines sehr feinen Pulvers gewonnen wird.

Gefäss B und dann nach CD abgelassen. In diesem Gefäss wird in die Lösung des basisch essigsauren Bleis das Kohlensäuregas eingeleitet und zwar aus dem Generator F, aus welchem das Gas durch das Rohr *ab* in eine Reihe feiner Röhren gelangt, welche in die Lösung tauchen. Das Bleiweiss scheidet sich beim Einwirken der Kohlensäure als Niederschlag aus und in der Lösung erhält man neutrales essigsaures Blei.

Um den Uebergang des Bleioxyds PbO in das Dioxyd oder das Bleisäureanhydrid PbO^2 zu verfolgen, muss man das intermediäre Oxyd — die *Mennige* Pb^3O^4 in Betracht ziehen [54]). Die Mennige dient als ziemlich beständige gelblich-rothe Farbe in bedeutender Menge zum Färben von Harzen (Schellack, Kolophonium und and.), aus denen der Siegellack besteht, und wird auch zu einer sehr guten und billigen Oelfarbe hauptsächlich beim Anstreichen von Metallen benutzt, denn trocknende Oele, z. B. Lein- und Hanföl trocknen mit Mennige, ebenso wie mit vielen Bleisalzen, ausserordentlich schnell. Die Mennige gewinnt man durch schwaches Erhitzen von Massicot in Flammöfen, die aus zwei über einander liegenden Abtheilungen bestehen; in der unteren wird zunächst aus metallischem Blei der Massicot dargestellt, welcher dann in der oberen Abtheilung, die eine niedrigere Temperatur (von etwa 300°) besitzt, in die Mennige übergeführt wird. Fremy und Andere haben gezeigt, dass die Zusammensetzung der nach verschiedenen Methoden dargestellten Mennige keine konstante ist und dass beim Einwirken von Säuren die Mennige in Bleidioxyd, das in Säuren unlöslich ist, und Bleioxyd zersetzt wird; letsteres bildet z. B. mit Salpetersäure ein lösliches Salz. Besonders wichtig war die künstliche Darstellung (die Synthese) der Mennige durch doppelte Umsetzung. Dieselbe gelang Fremy, als er eine Lösung von **bleisaurem Kalium** K^2PbO^3 (das beim Lösen von PbO^2 in geschmol-

54) Löst man Bleioxyd in Kalilauge und setzt der alkalischen Lösung unterchlorigsaures Natrium zu, so wird durch den Sauerstoff dieses Salzes das Bleioxyd theilweise in Bleidioxyd übergeführt und man erhält das sogenannte **Bleisesquioxyd**, dessen empirische Zusammensetzung Pb^2O^3 ist. Dieses Bleisesquioxyd scheint ein Bleisalz vom Typus des Dioxyds oder dessen Hydrates $PbO(OH)^2$ zu sein, in welchem zwei Wasserstoffe durch Blei ersetzt sind $PbO(O^2Pb)$. Eine Bestätigung dieser Auffassung ergibt sich aus dem Verhalten des sich als brauner Niederschlag ausscheidenden Sesquioxyds, das beim Einwirken schwacher Säuren, z. B. Salpetersäure, sogar bei Zimmertemperatur in unlösliches Bleidioxyd und sich lösendes Bleioxyd zerfällt. Beim Erhitzen scheidet das Sesquioxyd Sauerstoff aus. In Salzsäure löst es sich zu einer gelben Flüssigkeit, welche wahrscheinlich die Körper von der Zusammensetzung $PbCl^2$ und $PbCl^4$ enthält; letztere Verbindung scheidet aber schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlor aus und es bleibt dann nur $PbCl^2$ zurück. Die Mennige unterscheidet sich vom Sesquioxyd nur durch einen Ueberschuss an Bleioxyd, d. h. die Mennige ist ein basisches Salz des Sesquioxyds. Betrachtet man Pb^2O^3 als PbO^3Pb, so muss man die Mennige als PbO^3PbPbO, d. h. als basisch bleisaures Blei ansehen.

zenem Aetzkali entsteht) mit einer alkalischen Lösung von Bleioxyd vermischte. Hierbei erhielt er zunächst einen gelben Niederschlag von Mennigehydrat, welches bei schwachem Erhitzen sein Wasser verlor und in die hellrothe wasserfreie Mennige Pb^3O^4 überging.

Aus der Mennige wird durch Einwirken von schwacher Salpetersäure das **Bleidioxyd** [55]) oder Bleisäureanhydrid PbO^2 dargestellt, indem die Säure der Mennige das Bleioxyd entzieht, wobei das in schwachen Säuren unlösliche Dioxyd PbO zurückbleibt. Die empirische Zusammensetzung der Mennige ist Pb^3O^4 und die Einwirkung der Salpetersäure erfolgt entsprechend der Gleichung: $Pb^3O^4 + 4HNO^3 = PbO^2 + 2Pb(NO^3)^2 + 2H^2O$. Dasselbe Dioxyd entsteht beim Einwirken von Chlor auf in Wasser suspendirtes Bleihydroxyd. Das Chlor entzieht hierbei dem Wasser den Wasserstoff, während der Sauerstoff zum Blei geht [56]). Auch beim Zer-

55) Das Bleidioxyd wird öfters Bleihyperoxyd genannt, was nur irre führt, denn PbO^2 besitzt nicht die Eigenschaften eines wahren Hyperoxydes, wie H^2O^2 oder BaO^2, sondern die einer Säure, d. h. es kann mit Basen wirkliche Salze bilden, was die wahren Hyperoxyde nicht thun. Das Bleidioxyd ist die normale, salzbildende Verbindung des Bleis, ebenso wie Bi^2O^5 die des Wismuths, CeO^2 des Ceriums, TeO^3 des Tellurs u. s. w. Alle diese Oxyde scheiden mit HCl Chlor aus, während die Hyperoxyde mit Salzsäure H^2O^2 bilden. Das wahre Bleihyperoxyd würde wahrscheinlich, wenn es erhalten werden könnte, die Zusammensetzung Pb^2O^5 oder in Verbindung mit Wasserstoffhyperoxyd $H^2Pb^2O^7 = H^2O^2 + Pb^2O^5$ besitzen, insoweit sich dies nach den Hyperoxyden, die der Schwefel-, Chrom- und anderen Säuren entsprechen, beurtheilen lässt (wie weiter unten auseinander gesetzt werden wird).

Um zu beweisen, dass die Form PbO^2 oder PbX^4 die höchste normale Verbindungsform des Bleis ist, muss vor Allem in Betracht gezogen werden, dass beim Einwirken von Zinkäthyl $ZnEt^2$ auf Chlorblei $PbCl^2$ die Bildung von Chlorzink $ZnCl^2$ und Bleiäthyl $PbEt^2$ zu erwarten ist. In Wirklichkeit verläuft aber die Reaktion in der Weise, dass die Hälfte des Bleis sich ausscheidet und Bleitetraäthyl $PbEt^4$ entsteht, welches als eine farblose, bei 200° siedende Flüssigkeit erscheint (Butlerow, Frankland, Buckton, Cahours und And.). Den Typus PbX^4 bringt nicht nur $PbEt^4$ und PbO^2, sondern auch die von Brauner erhaltene Verbindung PbF^4 zum Ausdruck.

Fremy erhielt auch salzartige Verbindungen von PbO^2 mit Basen. Zur Darstellung des bleisauren Kaliums erhitzte er reines Bleihyperoxyd PbO^2 mit reiner, konzentrirter Kalilauge in einem Silbertiegel, indem er von Zeit zu Zeit dem Tiegelinhalt Proben entnahm, welche er in wenig Wasser löste und dann mit Salpetersäure zersetzte. Wenn sich hierbei eine bedeutende Menge von PbO^2 als Niederschlag ausschied, so war das ein Zeichen, dass die Lösung das genannte Salz enthielt. Das Erhitzen wurde dann unterbrochen und das entstandene bleisaure Kalium in Wasser gelöst. Beim Abkühlen schied es sich dann in ziemlich grossen Krystallen aus, deren Zusammensetzung, $PbO(KO)^2 3H^2O$, der des zinnsauren Kaliums analog war. Diese Analogie von PbO^2 mit Zinnoxyd weist sehr deutlich darauf hin, dass die Zusammenstellung des Bleis in eine Gruppe mit Silicium und Zinn den wirklichen Eigenschaften dieses Metalls entspricht.

56) Hierbei entsteht (nach Carnelley und Walker) das Hydrat $(PbO^2)^2H^2O$, das bei 230° Wasser verliert. Das wasserfreie Bleidioxyd bleibt beim Erhitzen bis zu

setzen einer starken Lösung von salpetersaurem Blei durch den galvanischen Strom erscheint am positiven Pole krystallinisches Bleidioxyd. Dasselbe findet sich sogar in der Natur als eine schwarze, krystallinische Substanz von spezif. Gewicht 9,4. Künstlich dargestelltes Bleidioxyd ist ein dunkelbraunes, feines Pulver, das der Einwirkung von Säuren widersteht, aber mit starker H^2SO^4 Sauerstoff ausscheidet und $PbSO^4$ bildet und mit HCl Chlor entwickelt. Die oxydirenden Eigenschaften des Bleioxyds werden natürlich durch seinen leichten Uebergang in das beständigere Bleioxyd bedingt. Besonders energisch geht die Oxydation in Gegenwart von Alkalien vor sich. Das Bleidioxyd oxydirt dann z. B. Chromoxyd zu Chromsäure, indem chromsaures Blei $PbCrO^4$ entsteht, welches hierbei in Lösung bleibt, da es in Alkalilauge löslich ist. Am energischsten ist die Einwirkung des Bleidioxyds auf Schwefligsäuregas SO^2, das sofort absorbirt und in schwefelsaures Blei übergeführt wird: $PbO^2+SO^2=PbSO^4$. Die Reaktion geht unter Erhitzung und Farbenänderung vor sich. Beim Zerreiben eines Gemisches von Bleidioxyd mit Schwefel findet Explosion statt und der Schwefel verbrennt.

Unter den Elementen der II-ten und III-ten Gruppe finden sich in den paaren Reihen basischere Elemente, als in den unpaaren. Es genügt an Ca, Sr, Ba aus den paaren und an Mg, Zn, Cd aus den unpaaren Reihen zu erinnern. Sodann nehmen, in dem Maasse wie das Atomgewicht bei derselben Oxydationsform und derselben Gruppe grösser wird, die basischen Eigenschaften zu (und die sauren ab), was mit besonderer Schärfe in den paaren Reihen hervortritt, z. B. in der II-ten Gruppe bei Ca, Sr, Ba. Ebendasselbe ist auch in der IV-ten und den folgenden Gruppen der Fall, in den paaren Reihen der IV-ten Gruppe stehen: Ti, Zr, Ce und Th. Bei allen höchsten Oxyden dieser Elemente RO^2, selbst beim leichtesten TiO^2, sind die basischen Eigenschaften mehr entwickelt, als bei SiO^2; ausserdem besitzt ZrO^2 deutlichere basische Eigenschaften als TiO^2, obgleich hier auch die Fähigkeit der Säuren mit Basen in Verbindung zu treten noch erhalten ist. Dagegen besitzen die schwereren Oxyde CeO^2 und ThO^2 keine Säureeigenschaften mehr. ThO^2 ist, ebenso wie CeO^2, ein rein basisches Oxyd. Auf dieses höchste Oxyd des Ceriums ist bereits im 17-ten Kapitel verwiesen worden. Da die Elemente Ti, Zr, Ce und

---

280° unverändert, geht dann aber in Pb^2O^3 über, das bei etwa 400° wieder Sauerstoff verliert und Pb^3O^4 bildet. Bei ungefähr 550° verliert auch die Mennige Sauerstoff und geht in PbO über, welches bei ungefähr 600° ohne Veränderung zu erleiden schmilzt und auch soweit die Beobachtungen reichen (bis etwa 800°) unverändert bleibt.

Die beste Methode zur Darstellung von reinem Bleidioxyd besteht im Vermischen einer erwärmten Lösung von $PbCl^2$ mit einer Lösung von Chlorkalk (Fehrmann).

und Th in der Natur ziemlich selten sind und für die Praxis nur eine geringe Bedeutung haben, auch keine neuen Verbindungsformen bilden, so sollen sie nur einer kurzen Betrachtung unterzogen werden.

Das **Titan** trifft man in der Natur als Anhydrid oder Oxyd TiO^2, gemengt mit Kieselerde in vielen Mineralien, aber auch isolirt (in Triebsand und in Gängen) als halbmetallisches **Rutil** TiO^2 (vom spezifischen Gewichte 4,2). Ein anderes titanhaltiges Mineral ist als Beimengung verschiedener Erze unter dem Namen **Titaneisen** $FeTiO^3$ bekannt; (das im Iljmen-Gebirge im südlichen Ural Iljmenit genannt wird). Das Titaneisen ist ein Salz des Eisenoxyduls und Titansäureanhydrids; es krystallisirt im rhomboëdrischen System, besitzt Metallglanz, ist von grauer Farbe und zeigt das spezifische Gewicht 4,5. Ein drittes Titan in bedeutender Menge enthaltendes Mineral ist der sogenannte **Sphen** oder Titanit von der Zusammensetzung $CaTiSiO^5 = CaOSiO^2TiO^2$; derselbe zeigt eine gelbe, grüne oder ähnliche Färbung, besitzt das spez. Gewicht 3,5 und krystallisirt in Tafeln. Ein seltenes titanhaltiges Mineral ist der (im Ural und an einigen anderen Orten vorkommende) *Perowskit*, titansaures Calcium $CaTiO^3$, der in schwarzgrauen oder braunen kubischen Krystallen vom spezif. Gewicht 4,02 auftritt. Künstlich lässt sich der Perowskit durch Schmelzen von Sphen in einer Atmosphäre von Wasserdampf und Kohlensäuregas erhalten. Auf den Unterschied der Titanverbindungen von allen anderen damals bekannten Verbindungen ist zu Ende des vorigen Jahrhunderts zuerst von Klaproth hingewiesen worden [57]).

57) Zur Darstellung der Titanverbindungen geht man meist vom Rutil aus, der fein gepulvert mit einer grösseren Menge von saurem schwefelsaurem Kalium so lange geschmolzen wird, bis die schwache Base in Lösung geht. Nach dem Abkühlen wird die erhaltene Masse zerstossen, in kaltem Wasser gelöst und mit NH^4HS gefällt. Der Niederschlag, der TiO^2(als Hydrat) und verschiedene Schwefelmetalle, z. B. Schwefeleisen, enthält, wird von der Flüssigkeit getrennt, zuerst mit Wasser und dann mit einer SO^2-Lösung so lange ausgewaschen, bis er farblos wird. Diese Entfärbung wird dadurch bedingt, dass das im Niederschlage enthaltene schwarze Schwefeleisen beim Einwirken der schwefligen Säure in das sich lösende Salz der Dithionsäure übergeht. Das zurückbleibende Hydrat des Titanoxyds ist dann ziemlich rein. Ausserdem lässt sich zur Darstellung von Titanverbindungen aus dem Rutil auch die bedeutende Flüchtigkeit des Chlortitans verwenden, das sich beim Glühen eines Gemisches von TiO^2 mit Kohle in trocknem Chlor bildet und überdestillirt. Das **Chlortitan** oder Titantetrachlorid $TiCl^4$ ist leicht zu reinigen, da es konstant bei 136° siedet. Es ist eine farblose Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,76, die an der Luft raucht und sich in Wasser vollständig löst, wenn beim Vermischen Erwärmung vermieden wird. Wenn aber die Einwirkung von $TiCl^4$ auf Wasser unter Erwärmung stattfindet, so scheidet sich der grösste Theil des TiO^2 aus der Lösung als Metatitansäure aus. Diese Zersetzung erleiden saure Titansäurelosungen immer, wenn sie erhitzt werden, und besonders leicht in Gegenwart von Schwefelsäure, was analog dem Verhalten der Metazinnsäure ist, an welche die Titansäure vielfach erinnert. Beim Glühen des Titanoxydhydrates erhält man das

Dem Titan sehr ähnlich ist das ziemlich seltene **Zirkonium**, Zr =90, von noch basischerem Charakter. Es findet sich in der Natur seltener als Titan, hauptsächlich in dem Zirkon genannten, in quadratischen Prismen krystallisirenden Minerale $ZrSiO^4 = ZrO^2SiO^2$, (vom

---

Titansäureanhydrid TiO^2 als ein weisses Pulver, das sich weder in Säuren, noch in Alkalien löst, nur in der Hitze des Knallgasgebläses schmilzt und analog der Kieselerde durch Schmelzen mit ätzenden und kohlensauren Alkalien in Lösung gebracht werden kann. Ausserdem löst es sich aber auch, wie bereits angegeben, beim Schmelzen mit einem starken Ueberschuss von saurem schwefelsaurem Kalium, wobei es also wie eine schwache Base reagirt. Dieses ist der Grundcharakter des Titandioxyds, in welchem die basischen Eigenschaften, wenn auch nur sehr schwach, zugleich mit den Säureeigenschaften entwickelt sind. Der Schmelze, die man aus Titansäureanhydrid und Alkali erhält, wird beim Behandeln mit Wasser das überschüssige Alkali entzogen und man erhält im Rückstande schwer lösliches polytitansaures Salz $K^2TiO^3nTiO^2$. Aus den Lösungen der beim Glühen von Titanverbindungen mit saurem schwefelsaurem Kalium entstehenden Schmelze in Wasser fällt Ammoniak ein Hydrat aus, welches nach dem Trocknen eine amorphe Masse von der Zusammensetzung $Ti(OH)^4$ bildet. Dieses Hydrat verliert aber schon beim Stehen über Schwefelsäure sein Wasser und geht allmählich in das Hydrat $TiO(OH)^2$ über; beim Erwärmen scheidet es noch mehr Wasser aus und bei 100° entsteht $Ti^2O^3(OH)^2$; bei 300° erhält man das Anhydrid. Das höhere Hydrat $Ti(OH)^4$ löst sich in schwachen Säuren und eine solche Lösung kann mit Wasser verdünnt werden; dagegen scheidet sich beim Kochen der schwefelsauren Lösung (nicht aber der Lösung in HCl) alle Titansäure in unverändertem Zustande aus, in welchem sie dann nicht nur in verdünnten Säuren, sondern auch in konzentrirter Schwefelsäure unlöslich ist. Dieses Hydrat—die **Metatitansäure**—zeigt dieselbe Zusammensetzung $Ti^2O^3(OH)^2$, wie das eben angeführte, besitzt jedoch andere Eigenschaften. Wir stossen hier also wieder auf die Erscheinung der Isomerie, welche ganz analog der bei der Zinnsäure beschriebenen ist. Die wichtigste Eigenschaft des gewöhnlichen (aus sauren Lösungen durch Ammoniak gefällten) gallertartigen Hydrates ist seine Löslichkeit in Säuren. Der Kieselerde kommt diese Eigenschaft nicht zu. Es liegt hier dem Anscheine nach ein Uebergangstadium von den Fällen der gewöhnlichen Lösung (die auf der Fähigkeit zur Bildung von unbeständigen Verbindungen beruht) zu den der Bildung von Hydrosolen vor. (In der Löslichkeit von GeO^2 haben wir es möglicher Weise mit einem ähnlichen Falle zu thun). Setzt man $TiCl^4$ tropfenweise zu einer schwachen Alkohollösung und darauf erst Wasserstoffhyperoxyd und zuletzt Ammoniak zu, so erhält man einen gelben Niederschlag von Titantrioxyd $TiO^33H^2O = Ti(OH)^6$, wie Picini, Weller und Classen gezeigt haben. Diese Verbindung gehört offenbar zu den Hyperoxyden, (vergl. Kap. 20). Das Titantetrachlorid absorbirt Ammoniak und bildet die Verbindung $TiCl^44NH^3$, die ein rothbraunes, an der Luft Feuchtigkeit anziehendes Pulver darstellt, welches beim Erhitzen in **Titanstickstoff** Ti^3N^4 übergeht. Phosphorwasserstoff, Cyanwasserstoff und viele andere ähnliche Verbindungen werden vom Titanchlorid gleichfalls absorbirt, und zwar unter bedeutender Wärmeentwickelung. Beim Durchleiten von wasserfreiem Cyanwasserstoff durch abgekühltes Titanchlorid entsteht ein gelbes, krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $TiCl^42HCN$. In derselben Weise verbindet sich das Titanchlorid mit Cyanchlorid, sodann mit Phosphorpentachlorid und mit Phosphoroxychlorid; im letzteren Falle zu der molekularen Verbindung $TiCl^4POCl^3$. Diese Fähigkeit zur Bildung weiterer Verbindungen steht wahrscheinlich einerseits mit der Fähigkeit des Titanoxyds polytitansaure Salze $TiO(MO)^2nTiO^2$ zu bilden in Zusammenhang und entspricht andrerseits der ähnlichen Eigenschaft des $SnCl^4$ (Anm. 41); ausserdem wird sie wol auch mit dem merkwürdigen Verhalten des Titans zum Stickstoff

spezif. Gewicht 4,5), welches eine bedeutende Härte und eine charakteristische braun-gelbe Farbe besitzt; die nur selten vorkommenden durchsichtige Krystalle des Zirkons werden unter dem Namen Hyacinth als Edelsteine verwendet [58]). Das metallische Zirkonium ist von Berzelius und Troost aus der entsprechenden

---

zusammenhängen. Das metallische Titan, das als ein graues Pulver bei der Reduktion von Titanfluorkalium K^2TiF^6 durch Eisen in einem Graphittiegel erhalten wird, verbindet sich beim Erhitzen direkt mit Stickstoff. Wenn man Titansäureanhydrid in einem Ammoniakstrome erhitzt, so scheidet sich aller Sauerstoff aus und man erhält die Verbindung TiN^2 als ein dunkelviolettes Pulver mit einem Stich ins Kupferfarbene. Sodann ist noch die Verbindung Ti^5N^6 bekannt, welche beim Erhitzen von Ti^3N^4 im Wasserstoffstrome entsteht und eine goldgelbe Farbe und metallischen Glanz besitzt.

Zu derselben Art von Verbindungen gehört auch das bekannte **Cyanstickstofftitan**—Ti^5CN^4, das in der Geschichte der Chemie von Wichtigkeit war. Diese Verbindung erscheint in unschmelzbaren, zuweilen ausgezeichnet entwickelten, kupferrothen, metallisch glänzenden Würfeln vom spezifischen Gewicht 4,3 in den Schlacken der Hohöfen. In Säuren ist sie unlöslich, geht aber beim Einwirken von Chlor und gleichzeitigem Erhitzen in Chlortitan über. Anfangs hielt man diese Verbindung für metallisches Titan; sie bildet sich in den Hohöfen auf Kosten der immer vorhandenen Cyanverbindungen (Cyankalium und and.) und der die Eisenerze begleitenden Titanverbindungen. Wöhler, der das Cyanstickstofftitan untersuchte, erhielt es auch künstlich durch Glühen von mit etwas Kohle vermischtem Titanoxyd in einem Stickstoffstrome und bewies auf diese Weise die Fähigkeit des Titans sich direkt mit Stickstoff zu verbinden. Alle Stickstoffverbindungen des Titans scheiden beim Zusammenschmelzen mit Aetzkali Ammoniak aus und bilden titansaures Kalium. Diese Verbindungen besitzen die Fähigkeit der Metalle beim Glühen viele Oxyde zu reduziren, z. B. Kupferoxyd. Bemerkenswerth ist unter den Titanverbindungen noch die krystallinische Verbindung Al^4Ti, welche direkt durch Lösen von Titan in geschmolzenem Aluminium erhalten wird. Die Krystalle dieser Verbindung (vom spez. Gewicht 3,11) sind sehr beständig und lösen sich nur in Königswasser und ätzenden Alkalien.

58) Dem Zirkoniumoxyde schrieb man als einer Base die Formel ZrO zu, wobei man Zr = 45 annahm, während gegenwärtig Zr = 90 gesetzt und die Formel des Oxyds (der Zirkonerde) ZrO^2 geschrieben wird. Die Annahme dieser Formel beruht erstens auf der Untersuchung der Krystallformen der Fluorzirkoniumverbindungen, z. B. K^2ZrF^6 und $MgZrF^6 5H^2O$, welche sich als analog den entsprechenden Verbindungen des Titans, Zinns und Siliciums erwiesen haben; zweitens auf der spezifischen Wärme des Zr, welche = 0,067 ist, was dem Atomgewichte 90 entspricht, und drittens auf der von Deville bestimmten Dampfdichte des **Zirkoniumchlorids** $ZrCl^4$. Hauptsächlich die Bestimmung dieser Dichte veranlasste die Verdoppelung des früheren Atomgewichtes des Zirkoniums. Das Zirkoniumchlorid erhält man durch Glühen des mit Kohle vermischten Oxyds in einem trocknen Chlorstrome als einen farblosen, salzartigen Körper, der sich bei 440° leicht verflüchtigt. Die Dampfdichte dieses Chlorids beträgt im Verhältniss zu Luft 8,15, folglich im Verhältniss zu Wasserstoff 117, wie es die oben angenommene Formel erfordert. Das Zirkoniumchlorid besitzt übrigens in vielen Beziehungen den Charakter eines Salzes und nicht eines Säurechloranhydrides, da schon im Zirkoniumoxyde selbst die Säureeigenschaften sehr wenig entwickelt sind, während die basischen Eigenschaften sehr deutlich hervortreten. In Wasser löst sich das Zirkoniumchlorid und die Lösung scheidet beim Eindampfen nur theilweise Salzsäure aus, analog z. B. dem Magnesiumchloride. Das Zirkonium ist von Klaproth entdeckt und als besonderes Element charakterisirt worden.



Fluorverbindung in derselben Weise wie das Silicium, durch Einwirken von Aluminium, als ein krystallinisches dem Graphite und Antimone ähnliches, schwach glänzendes Pulver von sehr bedeutender Härte und dem spezifischen Gewichte 4,15 erhalten worden. Es ist in Vielem dem Silicium ähnlich, denn es ist unschmelzbar, oxydirt sich nur schwer und scheidet beim Zusammenschmelzen mit Aetzkali Wasserstoff aus. Salzsäure und Salpetersäure wirken auf das Zirkonium nur schwach ein, dagegen löst es sich leicht in Königswasser. Mit Kieselerde zusammengeschmolzen scheidet das Zirkonium Silicium aus. Von letzterem unterscheidet sich das Zirkonium durch sein Verhalten zu Flusssäure, welche, selbst wenn sie verdünnt ist, schon in der Kälte ausserordentlich leicht auf Zirkonium einwirkt, auf Silicium dagegen nicht.

Das dem Zirkonium sehr ähnliche **Thorium** (Th=232) ist zuerst von Berzelius unterschieden worden. Es findet sich sehr selten als Thorit und Orangit $ThSiO^4 2H^2O$. Letzterer besitzt das spezifische Gewicht 4,8 und ist mit dem Zirkon isomorph [59]).

Zur Darstellung reiner Zirkoniumverbindungen geht man gewöhnlich vom Zirkon aus, der zuerst zerkleinert wird. Zu diesem Zwecke wird der Zirkon, seiner grossen Härte wegen, vorher erhitzt und dann in kaltes Wasser geworfen, wobei er zerfällt und leicht zerstossen werden kann. Der Zirkon zersetzt oder löst sich beim Schmelzen mit $KHSO^4$, noch leichter beim Schmelzen mit KHF^2 (wobei das lösliche Doppelsalz K^2ZrF^6 entsteht). Gewöhnlich schmilzt man jedoch den pulverisirten Zirkon mit Soda zusammen und zieht die entstehende Schmelze mit Wasser aus, hierbei erhält man eine in Wasser unlösliche, weisse Verbindung von Natriumoxyd mit Zirkoniumoxyd, die man mit Salzsäure behandelt. Wird nun zur Trockne eingedampft, so geht die Kieselerde in den unlöslichen Zustand über und es entsteht lösliches Zirkoniumchlorid. Aus einer Lösung dieses letzteren fällt Ammoniak einen gallertartigen weissen Niederschlag von **Zirkoniumhydroxyd** $ZrO(OH)^2$) aus. Beim Erhitzen verliert dieses Hydrat Wasser, wobei es von selbst ins Glühen geräth und zuletzt hinterbleibt eine weisse, unschmelzbare, ausserordentlich harte Masse von **Zirkoniumoxyd** ZrO^2, vom spez. Gew. 5,4. Seiner Unschmelzbarkeit wegen wird das Zirkoniumoxyd an Stelle von CaO und MgO für das Drummond'sche Licht benutzt. Vom Titanoxyde unterscheidet sich das Zirkoniumoxyd dadurch, dass es selbst nach vorherigem starken Erhitzen, in konzentrirter Schwefelsäure dennoch gelöst werden kann. Durch die leichte Löslichkeit in Säuren zeichnet sich auch das Zirkoniumhydroxyd aus. Die Zusammensetzung der Salze ist dieselbe wie diejenige der Analoga des Zirkoniums: ZrX^4 oder $ZrOX^2$ oder $ZrOX^2ZrO^2$. Das Zirkonium bildet jedoch Salze nicht nur mit Säuren, sondern auch mit Basen. Beim Zusammenschmelzen von Zirkoniumoxyd mit Soda z. B. entstehen unter Entwickelung von Kohlensäure die Salze: $Zr(NaO)^4$, $ZrO(NaO)^2$ u. s. w. Wasser zersetzt übrigens diese Salze, indem es ihnen das Natron entzieht.

59) Ausser im Thorit ist das Thorium als Oxyd auch in einigen Pyrochloren, Euxeniten und anderen seltenen Mineralien, die Niobsalze enthalten, aufgefunden worden. Beim Zersetzen des Thorits oder Orangits durch konzentrirte Schwefelsäure bei ihrer Verdampfungs-Temperatur geht die Kieselerde in den unlöslichen Zustand über und wenn dann der mit Wasser ausgekochte Rückstand mit kaltem Wasser behandelt wird, so löst sich Thoriumoxyd (das in siedendem Wasser unlöslich ist). Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die erhaltene Lösung scheidet man zu-

Neunzehntes Kapitel.

Phosphor und andere Elemente der V-ten Gruppe.

Der Stickstoff ist der leichteste und am meisten verbreitete Repräsentant der Elemente der V-ten Gruppe, deren höchste salzbildende Oxyde der Form R^2O^5 entsprechen und deren Wasserstoffverbindung RH^3 ist. Zu dieser Gruppe gehören in den unpaaren Reihen: Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth und in den paaren Reihen: Vanadin, Niob und Tantal. Letztere bilden keine Wasserstoffverbindungen, wie überhaupt die Elemente der paaren Reihen (Kap. 15), während P, As und Sb auch nach ihrer Fähigkeit zur Bildung von RH^3 dem Stickstoff ähnlich sind. Von diesen drei Elementen wird der **Phosphor** am häufigsten angetroffen, denn fast alle Gesteine, welche die Masse der Erdrinde bilden, enthalten immer wenn auch nur in geringer Menge, Phosphorverbindungen, und zwar in Form von Salzen der Phosphorsäure. In der Ackerkrume und überhaupt in allen erdigen Substanzen geht der Gehalt an Phosphorsäure gewöhnlich bis zu 10 Theilen in 1000. Diese dem Anscheine nach geringe Menge hat aber in der Natur eine höchst wichtige Bedeutung. Keine Pflanze kann zur Reife kommen, wenn sie in einen künstlichen Boden versetzt wird, der keine Phosporsäure enthält. Ebenso unumgänglich sind den Pflanzen: K^2O, MgO, CaO und Fe^2O^3 unter den Basen, wie CO^2, SO^3, N^2O^5 uud P^2O^5 unter den Säuren. Durch direkte Versuche kann bewiesen werden, dass die genannten Bestandtheile zur Ernährung der Pflanzen durchaus nothwendig sind, aber immer nur in gerin-

erst Blei und andere Beimengungen aus und fällt dann mit Ammoniak das Thoriumoxyd als Hydrat aus. Löst man dieses Hydrat wieder in Salzsäure, und zwar in einer möglichst geringen Menge, und setzt Oxalsäure zu, so fällt ein weisser Niederschlag von oxalsaurem Thorium aus, das in überschüssiger Oxalsäure unlöslich ist. Dieses Verhalten des Thoriums benutzt man zu seiner Trennung von vielen anderen Metallen. Uebrigens ist das Thorium sowol in dieser, als auch in vielen anderen Beziehungen den Ceritmetallen ähnlich (Kap. 17. Anm. 43). Das gallertartige Thoriumhydroxyd hinterlässt beim Erhitzen das unschmelzbare Oxyd ThO^2, welches beim Schmelzen mit Borax Krystalle von derselben Form, wie Zinndioxyd und Titansäure bilden kann. Das spez. Gew. des Thoriumoxyds ist 9,7. Die basischen Eigenschaften desselben treten jedoch viel schärfer als bei den eben genannten Oxyden hervor. Beim Zusammenschmelzen mit Soda z. B. entwickelt das Thoriumoxyd keine Kohlensäure, denn es ist eine viel energischere Base, als ZrO^2. Thoriumchlorid $ThCl^4$ erhält man als ein deutlich krystallinisches Sublimat beim Glühen eines Gemisches von Thoriumoxyd mit Kohle in einem trocknen Chlorstrome. Durch Erhitzen mit Kalium erhält man aus dem Thoriumchlorid das metallische Thorium als ein Pulver vom spezif. Gewichte 11,1, das sich an der Luft entzündet und in schwachen Säuren kaum löslich ist. Das Atomgewicht des Thoriums ist nach dem Isomorphismus der Doppelfluorverbindungen von Chydenius und Delafontaine festgestellt worden.



ger Menge (nicht mehr als ein Zehntel im Verhältniss zur Masse des Wassers oder des Bodens), da sowol bei Ueberschuss, als auch bei Mangel eines dieser Bestandtheile die Pflanzen sich nicht vollständig entwickeln und zu Grunde gehen können, selbst wenn alle anderen Bedingungen zum Gedeihen der Pflanzen (Licht, Wärme, Wasser und Luft) vorhanden sind. Die Fruchtbarkeit eines mageren Bodens lässt sich erhöhen, wenn die genannten Bestandtheile, welche die Ernährung der Pflanzen bedingen, als Düngemittel in denselben eingeführt werden. Zugleich mit den Pflanzen, in welche die Phosphorverbindungen des Bodens übergehen, gelangen diese letzteren in den Organismus der Thiere, wo sie sich in vielen Fällen in grösserer Menge ansammeln. Den Hauptbestandtheil der Knochen z. B. bildet der phosphorsaure Kalk $Ca^3P^2O^8$, der den Knochen ihre Festigkeit verleiht [1]).

Der Phosphor wurde zum ersten Male im Jahre 1669 von Brand beim Glühen von eingedampften Harn erhalten. Hundert Jahre später theilte Scheele, als er erfahren hatte, dass die Kno-

---

1) Trockne Knochen enthalten etwa $^1/_3$ Leimsubstanz und $^2/_3$ Aschenbestandtheile, hauptsächlich $Ca^3(PO^4)^2$.

Salze der Phosphorsäure finden sich in der Natur auch als einzelne Mineralien: die Apatite z. B. enthalten krystallinisches phosphorsaures Calcium in Verbindung mit $CaCl^2$ oder CaF^2, zuweilen in isomorphen Gemischen; ihre Zusammensetzung ist: $CaR^23Ca^3(PO^4)^2$, wobei $R = F$ oder Cl ist. Dieses Mineral krystallisirt oft ausgezeichnet in hexagonalen Prismen vom spez. Gewichte 3,17—3,22. Vivianit ist wasserhaltiges phosphorsaures Eisenoxydul $Fe^3(PO^4)^28H^2O$. Phosphorsaure Kupfersalze kommen nicht selten in Kupfererzen vor, z. B. der Tagilit $Cu^3(PO^4)^2Cu(HO)^2 2H^2O$. Blei und Aluminium bilden ähnliche Salze. In Wasser sind alle diese Salze fast unlöslich. Das Meerwasser, wie jedes andere Wasser enthält fast immer phosphorsaure Salze, wenn auch in geringer Menge. Auch in der Asche sowol von See-, als auch von Landpflanzen ist immer Phosphorsäure enthalten. Nicht selten werden auch Ansammlungen von phosphorsaurem Kalk, die sogenannten **Phosphorite** und Osteolithe, d. h. Reste von Knochen und anderen Theilen untergegangener Thiere vorgefunden. Die Phosphorite werden zu Düngemitteln verarbeitet; zu denselben gehört auch der Guano, der auf den Baker-Inseln aufgefunden worden ist. In Spanien, Frankreich und auch in Russland im Orelschen, Pskowschen und anderen Gouvernements bildet der Phosphorit ganze Lager. Ein zum Anbau von Pflanzen bestimmter Boden, der nur wenig Phosphorsäure enthält, wird durch Düngung mit phosphorsäurehaltigen Mineralien offenbar gewinnen, selbstverständlich aber nur dann, wenn auch alle anderen den Pflanzen unumgänglichen Bestandtheile vorhanden sind.

Falsche Deutungen der von Liebig in Bezug auf die Ernährung der Pflanzen durch die Bestandtheile des Bodens gezogenen Folgerungen haben nicht selten zu einer übertriebenen Propaganda zu Gunsten der Düngung mit phosphorhaltigen Substanzen geführt. Diese Substanzen sind in der That unentbehrlich, werden aber am besten und billigsten zugleich mit anderen Düngemitteln in die Ackererde eingeführt, während die ausschliessliche Düngung mit phosphorhaltigen Stoffen nur in wenigen Fällen vortheilhaft und nothwendig sein kann, keineswegs darf sie jedoch als ein Universalmittel zur Hebung der Landwirthschaft betrachtet werden. Die Anwendung von phosphorhaltigem Dünger allein wird nur unter bestimmten Bedingungen, die vorher zu ermitteln sind, von Vortheil sein.

chen ein ergiebigeres Material zur Gewinnung von Phosphor seien, die Methoden mit, welche noch bis heute zur Darstellung dieses Metalloids benutzt werden. Die Knochen enthalten den phosphorsauren Kalk zugleich mit einer stickstoffhaltigen, organischen, leimbildenden Knorpelsubstanz, die Osseïn genannt wird. Bei der Verarbeitung ausschliesslich auf Phosphor, werden die Knochen einfach gebrannt, wobei der Knorpel vollständig ausbrennt. Soll dagegen die Knorpelsubstanz erhalten werden, so werden die Knochen mit schwacher Salzsäure in der Kälte behandelt, wobei der phosphorsaure Kalk sich löst, während der Knorpel zurückbleibt. In der Lösung erhält man dann $CaCl^2$ und saures phosphorsaures Calcium $CaH^4(PO^4)^2$. Beim direkten Brennen von Knochen gewinnt man nur ihre mineralischen Bestandtheile, welche etwa 90 pCt phosporsauren Kalk $Ca^3(PO^4)^2$, gemengt mit etwas $CaCO^3$ und anderen Salzen, enthalten.

Behandelt man diese Bestandtheile mit Schwefelsäure, so geht dieselbe Substanz in Lösung, die man auch aus frischen Knochen beim Einwirken von Salzsäure erhält, d. h. saures, phosphorsaures Calcium, das in Wasser löslich ist. Die Schwefelsäure geht hierbei natürlich grösstentheils in schwefelsaures Calcium über:

$$Ca^3(PO^4)^2+2H^2SO^4=2CaSO^4+CaH^4(PO^4)^2.$$

$$Ca^3(PO^4)^2+4HCl\ =2CaCl^2+CaH^4(PO^4)^2.$$

Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich phosphorsaures Calcium aus (das krystallisiren kann). Die Gewinnung des Phosphors aus dem sauren phosphorsauren Calcium $CaH^4(PO^4)^2$ beruht auf der Zersetzung dieses Salzes, wenn es mit Kohle bis zur Weissgluth erhitzt wird; hierbei scheidet sich zuerst Wasser aus und es entsteht metaphosphorsaures Calcium $Ca(PO^3)^2$, das als ein saures, aus pyrophosphorsaurem Calcium und Phosphorsäureanhydrid bestehendes Salz betrachtet werden kann: $2Ca(PO^3)^2=Ca^2P^2O^7+P^2O^5$. Das Anhydrid bildet beim Erhitzen mit Kohle — Phosphor und Kohlenoxyd: $P^2O^5+5C=P^2+5CO$. In Wirklichkeit ist der vor sich gehende Prozess ziemlich komplizirt; nach seinen Endprodukten lässt er sich durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$2CaH^4(PO^4)^2+5C=4H^2O+Ca^2P^2O^7+P^2+5CO.$$

Aus der Retorte entweichen erst Wasserdämpfe, dann Phosphordämpfe und Kohlenoxyd, während pyrophosphorsaures Calcium zurückbleibt [2]).

2) Durch Einwirken von Schwefel- oder Salzsäure lässt sich aus dem zurückbleibenden pyrophosphorsauren Salze wieder eine neue Menge des sauren Salzes erhalten und auf diese Weise aller Phosphor des neutralen Salzes $Ca^3(PO^4)^2$ gewinnen. Man benutzt meist gebrannte Knochen, aber auch Phosphorite, Osteolithe und Apatite können als Material zur Gewinnung des Phosphors dienen. Die Produktion von Phosphor hauptsächlich zur Herstellung von Zündhölzern vergrössert sich überall und in Russland hat sie am Ural im Gouvernement Perm bereits eine



Da der Phosphor schon gegen 40° schmilzt, so verdichtet er sich auf dem Boden des Kühlers (Fig. 130) zu einer geschmolzenen Masse, welche unter Wasser in Stangen gegossen wird. In dieser Form kommt der gewöhnliche oder **gelbe Phosphor** in den Handel. Der Phosphor ist ein durchsichtiger, wachsartiger, nicht spröder, gelber Körper, der in Wasser fast unlöslich ist und in seinem Aussehen und seinen Eigenschaften unter dem Einflusse des Lichtes, beim Erwärmen und beim Einwirken verschiedener Substanzen leicht Aenderungen erleidet. Er krystallisirt (beim Sublimiren oder aus einer Lösung in CS^2) im regulären Systeme und zeichnet sich (zum Unterschiede von seinen anderen Modifikationen) durch seine Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff und zum Theil in anderen öligen Flüssigkeiten aus; hierdurch erinnert er an Schwefel. Das spezifische Gewicht des Phosphors ist 1,84; der Schmelzpunkt 44°; bei 290° geht er in Dampf über. Da er sich sehr leicht entzündet, so ist beim Arbeiten mit Phosphor immer die grösste Vorsicht geboten; die Entzündung kann schon durch schwaches Reiben bedingt werden. Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung des Phosphors zu den Zündhölzchen. An der Luft leuchtet der Phosphor, da er sich oxydirt; er wird daher unter Wasser aufbewahrt (solches Wasser leuchtet im Dunkeln ebenso wie der Phosphor selbst). Auch durch verschiedene Oxydationsmittel lässt sich der Phosphor ausserordentlich leicht oxydiren; vielen Substanzen entzieht er Sauerstoff und verbindet sich direkt mit vielen Elementen unter bedeutender Wärmeentwickelung, z. B. mit

---

solche Ausdehnung erlangt, dass Russland andere Länder mit Phosphor versorgen kann. Zur Vervollkommnung der Phosphorproduktion sind zahlreiche Methoden in Vorschlag gebracht worden, welche sich jedoch von der gewöhnlichen Methode nicht wesentlich unterscheiden, da die Aufgabe sich darauf zurückführt zuerst durch Einwirken von Säure die Phosphorsäure frei zu setzen und diese dann durch Kohle zu reduziren. Beim direkten Erhitzen eines Gemisches von $Ca^3(PO^4)^2$ mit Kohle und Quarz z. B. scheidet sich sogleich Phosphor aus, da SiO^2 (die Kieselerde) das Anhydrid P^2O^5 verdrängt, das mit Kohle—CO und P bildet. Nach einem anderen Vorschlage soll in ein erhitztes Gemisch von $Ca^3(PO^4)^2$ mit C direkt Chlorwasserstoff eingeleitet werden, welcher hierbei ebenso wie SiO^2 einwirkt, indem er P^2O^5 in Freiheit setzt, das dann durch die Kohle reduzirt wird. Beim Abkühlen dürfen die sich leicht entzündenden Phosphordämpfe natürlich nicht mit Luft in Berührung kommen. Man leitet daher die bei der Phosphordarstellung entstehenden gasförmigen Produkte durch ein mit Wasser gefülltes Gefäss, wozu man den in Fig. 130 abgebildeten Kühler benutzt.



Fig. 130. Darstellung von Phosphor. Die Erhitzung geschieht in der Retorte c, aus welcher die entstehenden Dämpfe, um in die Luft zu gelangen, zuerst durch Wasser streichen müssen, so dass durch die Oeffnung i nur Gase entweichen, während die Phosphordämpfe verflüssigt werden. 1/70.

Schwefel, Chlor und and. Der Phosphor ist ein starkes Gift, obgleich er sich in Wasser nicht löst.

Ausser der gelben Modifikation des Phosphors existirt noch eine rothe Modifikation, die sich von der ersteren scharf unterscheidet. Der **rothe Phosphor**, der auch amorpher Phosphor genannt wird, da er keine krystallinische Struktur besitzt, entsteht in geringer Menge aus dem gewöhnlichen Phosphor, wenn dieser längere Zeit hindurch der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt wird. Man erhält ihn bei vielen Reaktionen; wenn z. B. gewöhnlicher Phosphor sich mit Chlor, Brom, Jod oder Sauerstoff verbindet, so geht er theilweise in den rothen Phosphor über. Diese Modifikation des Phosphors ist von Schrötter in Wien untersucht worden, von dem auch die Methoden zur Darstellung desselben in grösseren Mengen herrühren. Der rothe Phosphor ist eine pulverige, rothbraune, undurchsichtige Substanz vom spezifischen Gewicht 2,14, welche sich mit Sauerstoff und anderen Körpern nicht mehr so energisch und unter so starker Wärmeentwickelung verbindet, wie der gelbe Phosphor [3]).

3) Den Phosphor und seine Verbindungen betreffende thermochemische Bestimmungen sind bereits im vorigen Jahrhundert von Lavoisier und Laplace ausgeführt worden, welche Phosphor in einem Eiskalorimeter in Sauerstoff verbrannten. Weitere Bestimmungen machten Andrews, Despretz, Favre und and. Die genauesten und vollständigsten Daten lieferte Thomsen. Um einen Begriff von den indirekten und komplizirten Methoden zu geben, durch welche die unten angeführten Daten erhalten werden, genügt es den von Thomsen eingeschlagenen Weg zur Bestimmung der Verbrennungswärme des gelben Phosphors anzudeuten. Er oxydirte den Phosphor in einem Kalorimeter in Gegenwart von Wasser mittelst HJO^3, das hierbei in HJ überging, während aus dem Phosphor ein Gemisch von phosphoriger und Phosphorsäure erhalten wurde (zugleich entsteht wol auch die Unterphosphorsäure Salzers?). An dem erhaltenen kalorimetrischen Resultat mussten zunächst zwei Korrekturen angebracht werden: in Bezug auf die Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure, deren Mengen analytisch bestimmt wurden, und auf die Desoxydation der Jodsäure. Das die Umwandlung des Phosphors in wasserhaltige Phosphorsäure ausdrückende Resultat musste nun weiter auf die Lösungswärme des Hydrats in Wasser und die Verbindungswärme des Anhydrids mit Wasser korrigirt werden, um endlich die Verbindungswärme zu erhalten, die sich bei der Reaktion von P^2 mit O^5 in Bezug auf die Bildung von P^2O^5 entwickelt. Offenbar müssen nun bei einem so komplizirten Verfahren verschiedene geringe Fehler mit unterlaufen, infolge dessen nur nach vielfachen Kontrolversuchen auf verschiedenen Wegen einigermaassen genaue Resultate zu erhalten sein werden. Als solche Resultate sind auch die von Thomsen erhaltenen anzusehen; in Tausenden von Calorien beträgt z. B. die Bildungswärme: $P^2 + O^5 = 370$; $P^2 + O^5 + 3H^2O = 400$; $P^2 + O^5 +$ viel Wasser$=405$. Hieraus folgt: $P^2O^5 + 3H^2O = 30$ und $2PH^3O^4 +$ viel Wasser $= 5$. Krystallisirte PH^3O^4 entwickelt beim Lösen in Wasser 2,7 Taus. Cal. und geschmolzene (39°) 5,2 Taus. Cal.; folglich ist die Schmelzwärme von H^3PO^4 $= 2,5$ Taus. Cal. Die Bildungswärme der phosphorigen Säure H^3PO^3 beträgt nach Thomsen: $P^2 + O^3 + 3H^2O = 250$ und die Lösungswärme der krystallinischen Säure in Wasser $= - 0,13$ und der geschmolzener $= + 2,9$. Die Lösungswärme der unterphosphorigen Säure H^3PO^2 ist beinahe dieselbe ($-0,17$ und $+2,1$), während die Bildungswärme $P^2 + O + 3H^2O = 75$ ist; bei der Umwandlung dieser Säure in $2H^3PO^3$ werden folglich 175 und von $2H^3PO^3$ in $2H^3PO^4$ 150 Taus. Cal. entwickelt.

An der Luft oxydirt sich der gelbe Phosphor sehr leicht, während der rothe bei gewöhnlicher Temperatur keine Oxydation erleidet, infolge dessen er an der Luft nicht leuchtet und bequem als Pulver aufbewahrt werden kann. Auch durch Reiben entzündet er sich nicht und bleibt bei der Schmelztemperatur 44° des gelben Phosphors unverändert. Lässt man rothen Phosphor bei 290° oder 300° in Dampf übergehen und kühlt rasch ab, so erhält man wieder den gewöhnlichen Phosphor. In Schwefelkohlenstoff und anderen öligen Flüssigkeiten ist der rothe Phosphor unlöslich; daher lässt sich beigemengter gewöhnlicher Phosphor durch solche Lösungsmittel leicht entfernen. Der rothe Phosphor ist nicht giftig; er wird daher in den Fällen benutzt, wenn der gewöhnliche Phosphor nicht gut anwendbar oder gefährlich ist, z. B. zu den sogen. schwedischen Zündhölzchen, welche nicht giftig sind und sich auch durch zufällige Reibung nicht entzünden lassen. Daher haben gegenwärtig die durch rothen Phosphor entzündbaren Zündhölzchen die früheren, die aus gelbem Phosphor hergestellt wurden, fast verdrängt [4]).

Wenn wir zur bequemeren Vergleichung die gleichfalls von Thomsen bestimmte Verbindungswärme von Chlor mit Phosphor auf 2 Phosphoratome berechnen, so erhalten wir: $P^2 + 3Cl^2 = 151$ und $P^2 + 5Cl^2 = 210$ Taus. Cal. Beim Reagiren dieser Chloride mit viel Wasser (beim Entstehen von Lösungen) entwickeln sich mit $2PCl^3$ 130, mit $2PCl^5$ 247 und mit $2POCl^3$ 142 Taus. Cal.

Nach den Daten anderer Beobachter beträgt: die Schmelzwärme von P (d. h. von 31 Gewichtstheilen) — 0,15 Taus. Cal., die Umwandlung des gelben Phosphor in rothen, für P von + 19 bis + 27 Taus. Cal.; die Bildungswärme für $P + H^3 = +4{,}3$ Taus. Cal.; für $HJ + PH^3 = 24$ Taus Cal. und für $PH^3 + HBr = 22$ Taus. Cal.

4) Bei gewöhnlicher Temperatur (20°C) oxydirt sich der Phosphor in reinem Sauerstoffe nicht; die Oxydation erfolgt nur wenn schwach erwärmt oder wenn der Sauerstoff mit einem anderen Gase (namentlich mit N oder H) verdünnt oder wenn der Druck des Sauerstoffs verringert wird. Der gewöhnliche Phosphor entzündet sich bei einer Temperatur (60°), bei welcher keiner der bis jetzt bekannten Körper entzündet werden kann. Auf dieser leichten Entzündlichkeit beruht die Anwendung des Phosphors zur Darstellung der Zündhölzchen. Die **Zündmasse** der Phosphorzündhölzchen besteht aus einem Gemisch von gewöhnlichem Phosphor mit oxydirenden Substanzen, die ihren Sauerstoff leicht ausscheiden, z. B. Bleidioxyd, Berthollet'sches Salz, Salpeter und and. Der gewöhnliche Phosphor wird zu diesem Zwecke unter warmem Wasser, in dem etwas Gummi gelöst ist, sorgfältig zerrieben. Zur entstehenden Emulsion setzt man PbO^2 und KNO^3 zu und taucht in dieselbe die Enden der hergestellten Hölzchen, die vorher mit harzigen Substanzen oder ähnlichem durchtränkt sind. Hierauf erhalten die Hölzchen noch einen dünnen Ueberzug durch Eintauchen in eine Lösung von Gummi oder Lack, um den Phosphor vor der Einwirkung der Luft zu schützen. Beim Reiben eines solchen Zündhölzchens, das etwas gelben Phosphor enthält, an einer rauhen Fläche wird die Zündmasse schwach erwärmt (besonders an den Stellen, von welchen der spröde Gummiüberzug abspringt,) und auf diese Weise der Phosphor entzündet, der dann auf Kosten des Sauerstoffs der beigemengten Substanzen zu brennen fortfährt. Die sogenannten gefahrlosen (nicht giftigen und bei zufälliger Reibung sich nicht entzündenden) oder schwedischen Zündhölzer enthalten keinen Phosphor, ihre Zündmasse besteht aus einem Gemisch von Sb^2S^3 (und ähnlichen brennbaren Substanzen, sehr gut wirkt auch Sb^2S^5) und $KClO^3$ (oder anderen oxydirenden Substanzen). Diese schwe-

Man erhält den rothen Phosphor durch Erhitzen von gewöhnlichem Phosphor auf 230°—270°, selbstverständlich muss dieses in einer Atmosphäre geschehen, die das Brennen nicht unterhält, z. B. in Stickstoff, Kohlensäuregas oder Wasserdampf und and. Bei der fabrikmässigen Darstellung von rothem Phosphor wird gewöhnlicher Phosphor in einen mit Ableitungsrohr versehenen eisernen Kessel gebracht [5]), der in einem leicht flüssigen Gemisch von gleichen Theilen Zinn und Blei längere Zeit hindurch auf die erforderliche Temperatur von 250° erhitzt werden kann. Zuerst wird hierbei durch vorsichtiges Erwärmen die im Kessel enthaltene Luft durch den sich entwickelnden Wasserdampf theils verdrängt (da in den Kessel feuchter Phosphor gethan wird) und theils vom Phosphor absorbirt, so dass nur Stickstoff zurückbleibt. Natürlich muss dafür gesorgt sein, dass weiter keine Luft in den Apparat nachdringen kann.

Der rothe Phosphor geht in alle die Reaktionen ein, die dem gewöhnlichen Phosphor eigen sind, jedoch viel schwieriger und langsamer [6]); da nun die Spannung seiner Dämpfe geringer ist, als

dischen Zündhölzchen entzünden sich nur an einer Reibfläche, welche mit einem Gemisch von rothem Phosphor und Glaspulver überzogen ist (aber auch an Glasplatten und glattem Papier). Die durch Berührung mit dem rothen Phosphor der Reibfläche eingeleitete Verbrennung geht dann von selbst auf Kosten der in der Zündmasse der Hölzchen enthaltenen brennbaren und die Verbrennung unterhaltenden Substanzen weiter. Die Zündmasse der Hölzchen darf sich durch Stoss oder Schlag nicht entzünden lassen. Um die leichte Entzündbarkeit des gewöhnlichen (gelben) Phosphors zu zeigen, giesst man eine Lösung desselben in Schwefelkohlenstoff auf Papier und lässt letzteren verdunsten. Der hierdurch auf eine grosse Fläche vertheilte freie Phosphor entzündet sich dann von selbst, trotz der durch die Verdunstung des Schwefelkohlenstoff bedingten Abkühlung. Die Oxydation des Phosphors erfolgt auch auf Kosten vieler anderer oxydirender Substanzen. Nicht nur solche Oxydationsmittel wie Salpetersäure, Chromsäure und ähnliche Säuren, sondern auch die ätzenden Alkalien wirken auf den Phosphor oxydirend ein; der Phosphor selbst wirkt also reduzirend. Es lässt sich z. B. durch Phosphor aus Kupfersalzen Kupfer reduziren. Beim Erhitzen mit Soda reduzirt Phosphor einen Theil der Kohle derselben. Leitet man einen Sauerstoffstrom auf Phosphor, der sich in schwach erwärmtem Wasser befindet, so verbrennt der Phosphor unter Wasser.

5) Der Kessel muss mit einem Sicherheitsventil versehen sein. Auf Eisen wirkt der Phosphor nur bei Rothglühhitze ein.

6) Die spezifische Wärme des gelben Phosphors ist = 0,189, also grösser als die des rothen, die = 0,170 ist. Das spezifische Gewicht des gelben Phosphors ist = 1,84, des bei 260° erhaltenen rothen Phosphors = 2,15, dagegen = 2,34, wenn dieser bei 580° erhalten wird (es ist dies der metallische Phosphor). Die Spannung der Dämpfe des gewöhnlichen Phosphors beträgt bei 230° = 514 mm. Quecksilbersäule, des rothen = 0, d. h. der rothe Phosphor bildet bei dieser Temperatur noch keine Dämpfe; bei 447° beträgt die Dampfspannung des gewöhnlichen Phosphors zuerst 5500 mm., nimmt aber darauf allmählich ab, beim rothen Phosphor beträgt sie bei dieser Temperatur 1636 mm.

Hittorf erhielt, als er ein zugeschmolzenes, rothen Phosphor enthaltendes Glasrohr in dem unteren Theile auf 530° und im oberen auf 447° erwärmte, in dem

die des gelben Phosphors, so ist anzunehmen, dass bei der Umwandlung von gelbem Phosphor in rothen eine Polymerisation stattfindet, die analog derjenigen ist, welche beim Uebergange von Cyan in Paracyan oder von Cyansäure in Cyanursäure vor sich geht (vergl. Kap. 9 pag. 439).

Der Phosphor bildet farblose Dämpfe, deren Dichte von 300° bis zu 1000° konstant bleibt (nach Dumas 1833, Mitscherlich, Deville und Troost 1859 und Anderen). Im Verhältniss zur Luft beträgt die Dichte 4,3 bis 4,5 folglich im Verhältniss zu Wasserstoff $4,4 \times 14,4 = 63$, d. h. sie entspricht dem Molekulargewichte 124 oder die Molekeln der Phosphordämpfe enthalten P^4. Wir bringen in Erinnerung, dass die Molekeln des Stickstoffs aus N^2, des Schwefels aus S^6 und S^2 und des Sauerstoffs aus O^2 und O^3 bestehen.

---

kälteren Theile Krystalle des sogenannten metallischen Phosphors, woraus geschlossen werden darf, dass dieser letztere als krystallisirter rother Phosphor zu betrachten ist. Da aber die Dichte, die Dampfspannung (nach Hittorf beträgt die Spannung des gelben Phosphors bei 530 = 8040 mm., des rothen = 6139 und der metallischen = 4130 mm.) und die Reaktionen verschieden sind, so muss man den **metallischen Phosphor** als eine besondere Modifikation unterscheiden. Derselbe ist noch weniger reaktionsfähig, als der rothe Phosphor und dichter als die beiden anderen Modifikationen, denn sein spez. Gewicht beträgt 2,34; an der Luft oxydirt er sich nicht, krystallisirt und besitzt Metallglanz — er stellt so zu sagen Phosphor im metallischen Zustande dar. Man erhält den metallischen Phosphor, wenn man gewöhnlichen Phosphor mehrere Stunden hindurch in einem zugeschmolzenen Gefässe (aus dem die Luft ausgepumpt ist) mit Blei auf 400° erhitzt. Lässt man dann auf die erhaltene Masse schwache Salpetersäure einwirken, so löst sich zuerst das Blei (da Phosphor im Verhältniss zu Blei elektronegativ ist und auf die Salpetersäure zuerst nicht einwirkt) und es bleiben glänzende Phosphor-Rhomboëder von dunkelvioletter Farbe mit schwachem Metallglanze zurück, welche die Elektrizität unvergleichlich besser, als gelber Phosphor leiten; diese Eigenschaft ist eben das Kennzeichen des metallischen Zustandes des Phosphors.

Durch die Uuntersuchungen von Lemoine ist die Umwandlung des gelben (gewöhnlichen) Phosphor in seine anderen Modifikationen zum Theil aufgeklärt worden. Lemoine erhitzte in zugeschmolzenen Ballons gewöhnlichen und rothen Phosphor in den Dämpfen von siedendem Schwefel (440°) verschiedene Zeit hindurch und bestimmte darauf die Menge der rothen und gelben Modifikation, welche er mittelst Schwefelkohlenstoff trennte. Es erwies sich, dass nach Verlauf einer bestimmten Zeit aus beiden Modifikationen ein bestimmtes Gemisch von ein und derselben Zusammensetzung entsteht, dass also zwischen dem rothen und gelben Phosphor ein Gleichgewichtszustand eintritt, der analog dem bei der Dissoziation und dem bei doppelten Umsetzungen beobachteten ist. Gleichzeitig liess sich aber auch die Abhängigkeit des Verlaufs der Umwandlung von der relativen Menge der auf ein gegebenes Volum des Gefässes angewandten Phosphormenge fesstellen. Ohne diese Abhängigkeit weiter in Betracht zu ziehen, seien als Beispiel die Mengen des rothen Phosphors angeführt, welche in gewöhnlichen übergingen und die des gewöhnlichen, welche sich nicht in rothen Phosphor umwandelten, als 30 Gramm rothen oder gelben Phosphors auf einen Liter Gefässinhalt angewandt und auf 440° erhitzt wurden. Aus rothem Phosphor erhielt man hierbei an gelbem: nach 2 Stunden 4,75 g, nach 8 Stunden 4 g und nach 24 St. 3 g, diese Grenze wurde bei weiterem Erhit-

Der chemischen Energie nach nähert sich der Phosphor im freien Zustande mehr dem Schwefel, als dem Stickstoff. Bei 60° entzündet er sich und verbrennt. In seinen Verbindungen, bei deren Bildung er einen Theil seiner chemischen Energie in Form von Wärme abgibt, zeigt der Phosphor schon eine grössere Aehnlichkeit mit dem Stickstoff, wenn es sich nur nicht um eine Reduktion der Verbindung zu Phosphor handelt. Salpetersäure lässt sich leicht bis zu Stickstoff reduziren, die Reduktion der Phosphorsäure geht dagegen nur bedeutend schwieriger vor sich. Alle Phosphorverbindungen sind weniger flüchtig, als die entsprechenden Verbindungen des Stickstoffs. HNO^3 destillirt leicht, während HPO^3, wie es gewöhnlich heisst, nicht flüchtig ist. Triäthylamin $N(C^2H^5)^3$ siedet bei 90° und Triäthylphosphin bei 127°.

Der Phosphor verbindet sich direkt und sehr leicht nicht nur mit Sauerstoff, sondern auch mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel und einigen Metallen. Beim Zusammenschmelzen mit Natrium, z. B. unter Naphta, bildet der Phosphor Na^3P^2. Zink absorbirt Phosphor-

---

zen nicht mehr überschritten. Von 30 g gelben Phosphors blieben nach 2 Stunden 5 g unverändert, nach 8 St. 4 g, nach 24 Stunden und länger wieder dieselben 3 g, wie im vorhergehenden Versuche. Nach Troost und Hautefeuille geht im Allgemeinen flüssiger Phosphor leichter in rothen über, als Phosphordämpfe, welche übrigens ebenso, nur langsamer, rothen Phosphor absetzen können.

Es frägt sich daher ob in Phosphordämpfen die gewöhnliche oder irgend eine andere Modifikation enthalten ist? Zur Entscheidnng dieser Frage hat Hittorf (1865) viele Daten geliefert, aus denen ganz zweifellos hervorgeht, dass die Dichte der Phosphordämpfe immer dieselbe bleibt, obgleich die Spannung der verschiedenen Modifikationen und ihrer Gemische sehr verschieden ist. Hieraus folgt, dass die Modifikationen des Phosphors nur im flüssigen und festen Zustande erscheinen, wie dies im Begriffe der Polymerisation zum Ausdruck kommt. Streng genommen stellen die Dämpfe des Phosphors einen besonderen Zustand dieses Stoffes dar und die Molekularformel P^4 bezieht sich nur auf diesen Zustand des Phosphors und nicht auf irgend einen anderen. Es ist jedoch mit Hilfe der Raoult'schen Methode (pag. 104) nachgewiesen worden, dass beim Lösen von Phosphor in Benzol die Gefrierpunkts-Erniedrigung auf Molekeln aus P^4 hinweist, die möglicher Weise beim gewöhnlichen Phosphor mit P^2 vermengt sind, wie aus den Bestimmungen von Paterno und Nasini (1888) geschlossen werden muss, nach welchen das Molekulargewicht des Schwefels in Lösungen S^6, beträgt, was auch der Dampfdichte entspricht. Weiter in dieser Richtung anzustellende Versuche werden es vielleicht ermöglichen auch das Molekulargewicht des rothen Phosphors zu bestimmen, wenn sich nur ein Mittel zum Lösen desselben ohne vorherige Umwandlung in die gelbe Modifikation findet. Da aber das Lösen in vielen Beziehungen dem Verdampfen entspricht (vergl. Kap. 1) und beim Verdampfen des Phosphors nur eine P^4 entsprechende Dichte erhalten wird, so kann die Raoult'sche Methode sich in diesem Falle zur genauen Entscheidung der Frage als nicht anwendbar erweisen. Es ist jedoch zu hoffen, dass mit der Zeit neue Wege entdeckt werden können, welche das angedeutete Ziel erreichen lassen werden.

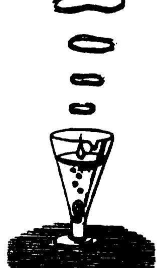
An dieser Stelle will ich noch darauf aufmerksam machen, dass der rothe Phosphor, den man als ein Polymeres des gelben betrachten muss, wegen seiner geringen Neigung zu chemischen Reaktionen sich dem Stickstoff, dessen Molekel N^2 ist, mehr nähert, als der gelbe Phosphor.



dämpfe und bildet Zn^3P^2 (von spez. Gew. 4,76), Zinn — SnP, Kupfer — Cu^2P, selbst Platin verbindet sich mit Phosphor zu einer spröden Masse (PtP^2 vom spez. Gew. 8,77). Eisen wird schon spröde, wenn es nur sehr wenig Phosphor enthält [7]). Einige dieser Phosphorverbindungen entstehen beim Einwirken von Phosphor auf Lösungen von Metallsalzen und beim Erhitzen von Metalloxyden in Phosphordämpfen oder beim Erhitzen eines Gemisches von Phosphorsalzen mit Kohle und Metall. Die Phosphormetalle besitzen weder das Aussehen von Salzen, noch auch deren Eigenschaften, welche bei den Chloriden so scharf hervortreten und noch bei den Sulfiden deutlich zu bemerken sind. Die **Phosphorverbindungen** der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden werden schon durch Wasser zersetzt und zwar sofort und sehr leicht, während die Sulfide nur in wenigen Fällen auf Wasser einwirken und die Chloride noch seltener und weniger bemerkbar. Es ist dies eine der wichtigsten Eigenschaften der genannten Phosphorverbindungen. Als Beispiel sei das Phosphorcalcium angeführt, zu dessen Darstellung Phosphor, nachdem er mit Kalk überschüttet, in einem bedeckten Thontiegel erhitzt wird. Hierbei verbinden sich die entstehenden Phosphordämpfe mit dem Sauerstoff des Kalkes und bilden ein Phosphoroxyd, das mit noch unzersetztem Kalke zu einem Salze zusammentritt, während das frei werdende Calcium mit dem Phosphor sich zu Phosphorcalcium verbindet. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist nicht genau festgestellt worden; möglicher Weise ist sie: CaP (entsprechend dem flüssigen Phosphorwasserstoff). Bemerkenswerth ist das Verhalten des Phosphorcalciums zu Wasser: wirft man es in Wasser oder besser in verdünnte Säure, so entweichen Gasblasen, die sich an der Luft von selbst entzünden und weisse Ringe bilden (Fig. 131). Dieses wird durch die anfängliche Bildung von flüssigem Phosphorwasserstoff PH^2 bedingt: $CaP + 2HCl = CaCl^2 + PH^2$, welcher infolge seiner Unbeständigkeit sehr leicht in festen Phosphorwasserstoff P^2H und gasförmigen

7) Die Metallverbindungen des Phosphors bieten ein besonderes Interesse, da sie den Uebergang von den Metalllegirungen (z. B. mit Sb, As) einerseits zu den Sulfiden, Chloriden und Oxyden und andrerseits zu den Stickstoffmetallen zum Ausdruck bringen. Die bereits zahlreichen auf dieses interessante Gebiet sich beziehenden Daten sind aber noch nicht im Zusammenhange von einem allgemeinen Gesichtspunkte aus geordnet worden. Die verschiedenartige Verwendung (von Phosphoreisen, Phosphorbronze und and.), welche die Phosphormetalle in letzter Zeit gefunden haben, hätte wol den Anstoss zu einer vollständigeren und genaueren Erforschung dieses Gegenstandes geben sollen, welcher meiner Ansicht nach zur Aufklärung chemischer Beziehungen — von den Legirungen (Lösungen) angefangen bis zu den Salzen und Wasserstoffverbindungen — sicherlich beitragen wird, da die Phosphormetalle, wie aus direkten Versuchen folgt, sich zum Phosphorwasserstoff ebenso verhalten, wie die Schwefelmetalle zum Schwefelwasserstoff oder wie MCl zu HCl.

PH^3 zerfällt: $5PH^2 = P^2H + 3PH^3$. Letzterer entspricht dem Ammoniake. Ein Gemisch von gasförmigem und flüssigem Phosphorwasserstoff entzündet sich an der Luft von selbst und verbrennt zu Phosphorsäure. Dieselbe Reaktion findet beim Einwirken von Wasser auf Phosphornatrium (Na^3P^2) statt. Es existiren also **drei Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff**: 1) der feste Phosphorwasserstoff, P^2H (wahrscheinlicher P^4H^2), der beim Einwirken von konzentrirter Salzsäure auf Phosphorcalcium entsteht und ein gelbes Pulver darstellt, das sich durch Schlag oder Erwärmen auf 175° entzündet; 2) der flüssige Phosphorwasserstoff PH^2 oder richtiger (der Molekel entsprechend) P^2H^4, der eine farblose, an der Luft selbstentzündliche Flüssigkeit bildet, die bei 30° siedet, sehr unbeständig ist und leicht (beim Einwirken von Licht, von HCl) in die beiden anderen Verbindungen zerfällt; derselbe entsteht durch Abkühlen des sich beim Einwirken von CaP auf Wasser ausscheidenden Gases [8]). Endlich 3) der gasförmige Phosphorwasserstoff, der am beständigsten ist und ein farbloses, an der Luft sich nicht entzündendes Gas darstellt, das einen knoblauchähnlichen Geruch besitzt und sehr giftig ist. In vielen seiner Eigenschaften ist es dem Ammoniake ähnlich; es zerfällt analog dem Ammoniak, leicht beim Erhitzen in P und H, dagegen ist es in Wasser kaum löslich und besitzt nicht die Fähigkeit Säuren zu sättigen, dennoch bildet es mit einigen Säuren Verbindungen, die ihrer Form und ihrem Aussehen nach den Ammoniumsalzen ähnlich sind. Unter diesen Verbindungen ist das dem Jodammonium analoge **Jodphosphonium** PH^4J bemerkenswerth, welches beim Sublimiren in gut ausgebildeten Würfeln wie der Salmiak krystallisirt und diesem in vielen Beziehungen auch ähnlich ist. Uebrigens geht das Jodphosphonium nicht in die doppelten Umsetzungen ein, die dem Salmiak eigen sind, denn die Eigenschaften eines Salzes sind in ihm nur wenig entwickelt. Das Phosphorwasserstoffgas verbindet sich, ebenso wie das Ammoniak, mit einigen Chloranhydriden, aber diese Verbindungen werden schon durch Wasser unter Ausscheidung von PH^3 zersetzt. Ogier zeigte 1880, dass bei 18° unter einem Drucke von 20 Atmosphären oder bei —35° unter gewöhnlichem Atmosphärendruck auch HCl sich mit PH^3 zu einem krystallinischen Körper PH^4Cl verbindet, der dem Salmiak entspricht. Leichter geht die


Fig. 181. Entwickelung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff aus Phosphorcalcium und HCl.

8) Die Selbstentzündlichkeit von PH^2 an der Luft ist sehr bemerkenswerth und besonders interessant, da die ihrer Zusammensetzung nach analogen Verbindungen $P(C^2H^5)^2$ (diese Formel ist zu verdoppeln) und $Zn(C^2H^5)^2$ gleichfalls selbstentzündlich sind.

Vereinigung mit HBr vor sich und am leichtesten mit HJ zu PH^4J [9]).

Das **Phosphorwasserstoffgas** PH^3 wird gewöhnlich durch Einwirken von Alkali auf Phosphor dargestellt [10]), indem man konzen-

---

9) Das periodische Gesetz und direkte Versuche zeigen, dass PH^3 einfacher zusammengesetzt ist als PH^2, ebenso wie CH^4 einfacher ist als C^2H^6, der die Zusammensetzung CH^3 besitzt. Wenn der einwerthige Rest PH^2 des gasförmigen Phosphorwasserstoffes PH^3 in diesem mit H verbunden erscheint, so ist er im flüssigen Phosphorwasserstoffe mit PH^2 zu P^2H^4 verbunden. Diese Verbindung entspricht dem freien Amid (Hydrazin) N^2H^4 (pag. 320). Wahrscheinlich besitzt P^2H^4 die Fähigkeit sich mit HJ und möglicher Weise auch mit 2HJ oder mit anderen Molekeln zu verbinden, d. h. eine dem Jodphosphonium ähnliche Verbindung zu geben.

Das **Jodphosphonium** PH^4J (Phosphoniumjodid) wird nach Baeyer in grösseren Mengen auf folgende Weise dargestellt: 100 Th. Phosphor löst man in trocknem Schwefelkohlenstoff in einer tubulirten Retorte, kühlt ab, fügt allmählich 175 Th. Jod hinzu, destillirt CS^2 ab, indem man zuletzt trocknes Kohlensäuregas einleitet, verbindet den Retortenhals mit einem weiten Glasrohre, setzt in den Tubulus einen Hahntricher ein, in den man 50 Th. Wasser giesst, und lässt nun das Wasser tropfenweise auf den Jodphosphor fliessen. Hierbei findet eine stürmische Reaktion statt und es entstehen HJ und PH^4J; letzteres sammelt sich in Krystallen in der Retorte selbst und dem mit ihr verbundenem Glasrohre an und wird durch wiederholte Destillation gereinigt. Die Ausbeute an Jodphosphonium übersteigt 100 Theile. Nach Baeyer verläuft die Reaktion entsprechend der Gleichung: $P^2J + 2H^2O = PH^4J + PO^2$; den Körper PO^2 kann man als Phosphorig-Phosphorsäureanhydrid betrachten: $P^2O^5 + P^2O^3 = 4PO^2$. Die beste Ausbeute erhält man bei Anwendung von: 400g P, 680g J^2 und 240g H^2O. Die Reaktion wird durch die Gleichung: $13P + 9J + 21H^2O = 3H^4P^2O^7 + 7PH^4J + 2HJ$ ausgedrückt (pag. 545).

Auf die Lösungen vieler Metallsalze wirkt PH^4J und sogar PH^3 reduzirend ein. Cavazzi zeigte, dass PH^3 mit einer Lösung von SO^2 Schwefel und Phosphorsäure bildet.

10) Damit keine Explosion durch Selbstentzündung von Phosphorwasserstoff entstehe, muss zuerst alle Luft aus dem Kolben durch Wasserstoff oder ein anderes die Verbrennung nicht unterhaltendes Gas verdrängt werden.

Das Phosphorwasserstoffgas lässt sich noch nach folgender Methode darstellen. Wenn in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Leuchtgas ein Gemisch von 1 Theil Zinkstaub und 2 Theilen rothen Phosphors erhitzt wird, so verbinden sich diese unter Verpuffung zu einer grauen Masse von Zn^3P^2, welche mit verdünnter Schwefelsäure PH^3 entwickelt. Die Verbrennung des Phosphorwasserstoffgases in Sauerstoff geht sogar unter Wasser vor sich, wenn beide Gase mit einander im Wasser zusammentreffen. Durch Einwirken von Säuren auf Phosphorcalcium und von Kalilauge auf Phosphor erhaltenes Phosphorwasserstoffgas enthält immer freien Wasserstoff; öfters besteht sogar der grösste Theil des sich ausscheidenden Gases aus Wasserstoff.

Reines Phosphorwasserstoffgas (ohne Beimengung von Wasserstoff und von festem und flüssigem Phosphorwasserstoff) erhält man beim Einwirken von Kalilauge auf krystallinisches Jodphosphonium: $PH^4J + KHO = PH^3 + KJ + H^2O$ (analog der Bildung von NH^3 aus NH^4Cl). Die Reaktion verläuft leicht und dass das Gas wirklich reiner PH^3 ist, ersieht man daraus, dass es durch eine Bleichkalklösung vollständig absorbirt wird und an der Luft nicht selbstentzündlich ist. Es wird aber selbstentzündlich, wenn es mit Bromdämpfen, Salpetersäure und and. zusammentrifft, desgleichen beim Erwärmen auf 100°, weil es dann theilweise in P^2H^4 zersetzt wird. Oppenheim zeigte, dass man beim Erhitzen von rothem Phos-

trirte Kalilauge mit kleinen Phosphorstücken in einem Kolben erwärmt. Hierbei erhält man unterphosphorigsaures Kalium H^2KPO^2 in Lösung, während der gasförmige Phosphorwasserstoff entweicht: $P^4 + 3KHO + 3H^2O = 3KH^2PO^2 + PH^3$. Gleichzeitig bildet sich auch flüssiger Phosphorwasserstoff, durch den sich der gasförmige entzündet und aus dem Wasser in schönen weissen Ringen aufsteigt (Fig. 132). Wie in dem oben beschriebenen Versuche mit CaP entzündet sich hier P^2H^4 von selbst und entzündet zugleich PH^3, das zu Phosphorsäure verbrennt: $PH^3 + O^4 = PH^3O^4$. Reiner und nicht entzündlich erhält man das Phosphorwasserstoffgas durch Erhitzen von phosphoriger Säure ($4PH^3O^3 = PH^3 + 3PH^3O^4$) und von unterphosphoriger Säure ($2PH^3O^2 = PH^3 + PH^3O^4$) oder am einfachsten durch Zersetzen von CaP mit starker Salzsäure, da dann aller P^2H^4 sich in nicht flüchtigen P^2H und gasförmigen PH^3 zersetzt.

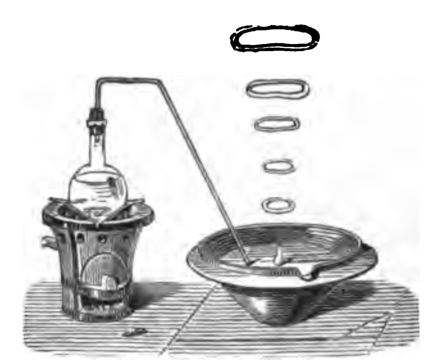


Fig. 132. Darstellung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff durch Einwirken von Kalilauge auf Phosphor.

Reines Phosphorwasserstoffgas PH^3 lässt sich durch Abkühlen auf -90^0 verflüssigen; es siedet bei -85^0 und erstarrt bei -135^0 (Olszewski).

Wenn Phosphor in einem Ueberschuss von *trocknem* Sauerstoff verbrennt, so bildet sich ausschliesslich **Phosphorsäureanhydrid** P^2O^5. Zur Darstellung desselben bringt man durch eine Porzellanröhre, welche mittelst eines Korkes in den Hals eines grossen Ballons eingestellt ist, Phosphorstückchen in ein Schälchen, das am unteren Ende dieser Röhre in dem Ballon aufgehängt ist, und entzündet den Phosphor durch Berühren mit einem erhitzten Drahte. Die zum Verbrennen erforderliche Luft wird durch eine Seitenöffnung des Ballons eingeblasen und die entstehenden weissen Flocken des Phosphorsäureanhydrids werden mit dem Luftstrome durch die entgegengesetzte Seitenöffnung des Ballons in eine Reihe von Woulff'schen Flaschen geführt, wo sich das Phosphorsäureanhydrid P^2O^5 in weissen, lockeren Flocken absetzt. Auch durch Einleiten von

---

phor mit starker Salzsäure in einem zugeschmolzenen Rohre auf 200° die Verbindung $PCl^3(H^3PO^3)$ zugleich mit PH^3 erhält.

Die Analogie von PH^3 mit NH^3 tritt besonders deutlich in ihren Kohlenwasserstoffderivaten hervor. Wie NH^3 die Verbindungen NH^2R, NHR^2 und NR^3 bildet, in denen R Kohlenwasserstoffreste, wie CH^3 z. B. bezeichnet, so ergeben sich genau die entsprechenden Verbindungen auch aus PH^3. Die Betrachtung dieser Verbindungen gehört in das Gebiet der organischen Chemie.

Luft in eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff kann man Phosphorsäureanhydrid darstellen. In jedem Falle muss aber alles Wasser sorgfältig entfernt werden, da P^2O^5 sich gierig **mit Wasser verbindet**, wobei eine grosse Wärmemenge frei wird und Metaphosphorsäure HPO^3 entsteht, die selbst bei stärkerem Glühen kein Wasser mehr ausscheidet. Das Phosphorsäureanhydrid ist eine farblose, schneeige Substanz, die energisch die Feuchtigkeit der Luft anzieht, bei Rothgluth schmilzt und sich bei weiterem Erhitzen verflüchtigt. Seine **Affinität** zu Wasser ist so stark, dass es vielen Körpern Wasser entzieht. Mit H^2SO^4 z. B. bildet es SO^3, Kohlenhydrate (Holz, Papier) werden schon bei der Berührung mit dem Phosphorsäureanhydride verkohlt, dem sie hierbei die Elemente des Wassers abgeben.

Bei langsamer Oxydation von festem Phosphor an der Luft entstehen nicht nur phosphorige und Phosphorsäure, sondern es bildet sich auch eine besondere Säure — die **Unterphosphorsäure** $H^4P^2O^6$, welche im trocknen Zustande bei 60° leicht in phosphorige und Metaphosphorsäure zerfällt ($H^4P^2O^6 = H^3PO^3 + HPO^3$), sich aber von dem Gemische dieser beiden Säuren durch die Bildung eigenartiger Salze unterscheidet, von denen das Natriumsalz $H^2Na^2P^2O^6$ in Wasser wenig löslich ist (während die Natriumsalze der phosphorigen und Phosphorsäure sich leicht lösen) und nicht reduzirend wirkt, wie Gemische, die phosphorige Säure enthalten [11]). Thorpe machte die Beobachtung, dass beim Oxydiren von Phosphor in trockner Luft ein flüchtiges Phosphoroxyd von der Zusammensetzung P^2O^4 entsteht, das mit Wasser $H^3PO^4 + H^3PO^3$ bildet und als das Anhydrid der Unterphosphorsäure zu betrachten ist: $P^2O^4 = H^4P^2O^6 - 2H^2O$.

Nach dem allgemeinen Gesetze der Bildung von Säuren (vergl. Kap. 15) müssen in der Reihe des Phosphors die folgenden **Orthosäuren** und die ihnen entsprechenden Anhydride vorhanden sein, die sich vom Phosphorwasserstoff H^3P ableiten lassen:

---

11) Salzer bewies die Existenz einer besonderen Unterphosphorsäure, welche von Vielen bezweifelt worden war. Drawe untersuchte (1888) die Salze dieser Säure. Die Isolirung der Unterphosphorsäure wird in der Weise ausgeführt, dass man die Lösung der Säuren, die bei der langsamen Oxydation von feuchtem Phosphor entstehen, mit einer (25 pCt) Lösung von essigsaurem Natrium vermischt und abkühlen lässt; hierbei krystallisirt das Salz $Na^2H^2P^2O^66H^2O$, das sich in 45 Th. Wasser löst und mit Bleisalzen einen Niederschlag von $Pb^2P^2O^6$ (mit Silbersalzen $Ag^4P^2O^6$) bildet; zersetzt man das erhaltene Bleisalz mit H^2S und dampft, nach dem Abfiltriren des gefällten PbS, die Lösung unter dem Rezipienten einer Luftpumpe ein, so erhält man Krystalle von der Zusammensetzung $H^4P^2O^62H^2O$, die leicht Wasser verlieren und in $H^4P^2O^6$ übergehen. Die beim Ersetzen von H^4 dieser Säure durch Ni^2 oder $NiNa^2$ oder $CdNa^2$ u. s. w. entstehenden Salze sind in Wasser unlöslich.



H^3PO^4 Phosphorsäure und ihr Anhydrid P^2O^5
H^3PO^3 Phosphorige Säure » » P^2O^3
H^3PO^2 Unterphosphorige Säure » P^2O.

Das Anhydrid der unterphosphorigen Säure (das Analogon von N^2O) ist fast unbekannt und das Anhydrid der phosphorigen Säure nur wenig erforscht [12]). Das Phosphorsäureanhydrid P^2O^5 bildet mit wenig Wasser zunächst nicht Orthophosphorsäure PH^3O^4, sondern die Verbindung $P^2O^5H^2O$ oder PHO^3, die ihrer Zusammensetzung nach der Salpetersäure entspricht. Selbst bei einem Ueberschuss von Wasser geht das Phosphorsäureanhydrid zunächst als Metaphosphorsäure in Lösung und nicht als H^3PO^4. Nur beim Erwärmen oder mit der Zeit geht die in Lösung befindliche Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure über.

Die **Phosphorsäure** [13]) erhält man durch Oxydation von Phosphor mit Salpetersäure, wenn man die Behandlung so lange fortsetzt bis sich aller Phosphor gelöst und die Entwickelung der niederen Stickstoffoxyde aufgehört hat. Die Reaktion verläuft am besten beim Erwärmen von Phosphor mit verdünnter Salpetersäure. Die entstehende Lösung wird zur Konsistenz eines Sirups einge-

---

Um sich das Verhältniss klar zu machen, in welchem die Phosphorsäure zur Unterphosphorsäure steht, welche nicht die Elemente der phosphorigen Säure enthält (da sie weder Au, noch Ag aus ihren Lösungen reduzirt), aber sich dennoch zu H^3PO^4 oxydiren lässt (z. B. durch $KMnO^4$), geht man am einfachsten auf das Substitutions-Gesetz zurück. Aus demselben ergibt sich, dass das Verhältniss dieser Säuren zu einander genau dasselbe ist wie das Verhältniss zwischen Oxalsäure $(COOH)^2$ und Kohlensäure $OH(COOH)$, wenn nur die Zusammensetzung der Phosphorsäure durch die Formel $OH(POO^2H^2)$ ausgedrückt wird, welcher dann auch die Formel $(POO^2H^2)^2$ oder $P^2H^4O^6$, d. h. die Unterphosphorsäure entspricht. In demselben Verhältniss befindet sich die Dithionsäure $(SO^2OH)^2$ zur Schwefelsäure $OH(SO^2OH)$, wie im folgenden Kapitel gezeigt werden soll. Die Dithionsäure entspricht dem Anhydride S^2O^5, dem intermediären Anhydride zwischen SO^2 und SO^3, die Oxalsäure dem intermediären Anhydride C^2O^3 zwischen CO und CO^2 und die Unterphosphorsäure dem Anhydride P^2O^4, das zwischen P^2O^3 und P^2O^5 steht.

12) Ausser den angeführten Hydraten muss dem Phosphorwasserstoffe PH^3 noch die dem Hydroxylamine analoge Verbindung PH^3O entsprechen; diese Verbindung ist aber nicht isolirt worden, sondern nur in Form von $P(C^2H^5)^3O$ durch Oxydation von $P(C^2H^5)^3$ erhalten worden. Es ist zu bemerken, dass dem PH^3 auch niedere Oxydationsstufen des Phosphors, die N^2O und NO analog sein werden, entsprechen können und dass auf die Bildung derselben bereits einige Anzeichen hinweisen, die aber noch nicht sicher festgestellt sind.

13) Da die Phosphorsäure eine lösliche und nicht flüchtige Substanz ist, so kann sie nicht wie HCl und HNO^3 durch Einwirken von Schwefelsäure auf die Phosphate der Alkalimetalle dargestellt werden, obgleich sie sich bei dieser Einwirkung wol bilden muss. Man kann aber von den Phosphaten des Ba und Pb ausgehen, da hierbei die unlöslichen Sulfate dieser Metalle entstehen, z. B.: $Ba^3(PO^4)^2 + 3H^2SO^4 = 3BaSO^4 + 2H^3PO^4$. Knochenasche enthält ausser phosphorsaurem Ca, noch dieselben Salze des Na und Mg und ausser Phosphaten noch Fluormetalle und and.; infolge dessen lässt sich aus Knochenasche reine Phosphorsäure nicht direkt darstellen.



dampft. Wendet man zur Darstellung eine abgewogene Menge trocknen Phosphors an (den man in einem Strome von CO^2 trocknet), so lässt sich die Phosphorsäure als eine krystallinische Masse erhalten, wenn man die Lösung so weit eindampft, dass gerade die dem angewandten Phosphor entsprechenden Menge H^3PO^4 (98 Th. aus 31 Th. P) zurückbleibt [14]). Die Phosphorsäure schmilzt bei $+39^0$, ihr spezifisches Gewicht beträgt im flüssigen Zustande 1,88. Auch beim Einwirken von Wasser auf Phosphorpentachlorid PCl^5 und Phosphoroxychlorid $POCl^3$ (s. weiter unten) bildet sich Phosphorsäure neben HCl. Die beiden anderen Phosphorsäuren, die später betrachtet werden sollen, gehen in Gegenwart von Säuren und besonders leicht beim Kochen, in der Kälte nur langsam, in die Orthophosphorsäure über. Die Orthophosphorsäure dagegen geht von selbst nicht in die anderen Modifikationen über, sie lässt sich nicht oxydiren und erscheint daher als eine gesättigte und beständige Verbindung. Beim Erwärmen auf 300^0 verliert sie soviel Wasser, dass Pyrophosphorsäure entsteht: $2H^3PO^4 = H^2O + H^4P^2O^7$ und bei Rothglühhitze beträgt der Wasserverlust das Doppelte und es entsteht Metaphosphorsäure: $H^3PO^4 = H^2O + HPO^3$. In Lösung existirt die Orthophosphorsäure als H^3PO^4 und nicht als Pyro- oder Metaphosphorsäure, denn die Lösungen dieser beiden letzteren zeigen andere Reaktionen. H^3PO^4 wird durch Eiweiss nicht gefällt, gibt mit $BaCl^2$ direkt keinen Niederschlag und mit $AgNO^3$ (in Gegenwart eines Alkalis, nicht direkt) einen gelben Niederschlag von Ag^3PO^4. Die Lösung der Pyrophosphorsäure wird zwar gleichfalls weder durch Eiweiss, noch durch $BaCl^2$ gefällt, bildet aber mit $AgNO^3$ einen weissen Niederschlag von $Ag^4P^2O^7$. Die Metaphosphorsäure dagegen wird aus ihren Lösungen sowol durch Eiweiss, als auch durch $BaCl^2$ gefällt und bildet mit Silbernitrat weisses $AgPO^3$. Diese Unterschiede, die besonders in den Silbersalzen zum Vorschein kommen, sind von Graham erforscht worden. Sie weisen darauf hin, dass durch den Uebergang in Lösung noch nicht die Entstehung der Verbindung, welche die grösste Menge Wasser aufnehmen kann, bedingt wird, dass in Lösungen verschiedene Verbindungsstufen mit Wasser vorhanden sein können und das zwischen dem Wasser, das als Lösungsmittel dient und das in chemische Verbindung eingeht, ein deutlicher Unterschied existirt. Sodann geht aus den Versuchen von Graham hervor, dass das Wasser, durch dessen Entziehung und Addition der Uebergang in die Meta- und Pyrophosphorsäure bestimmt wird, sich deutlich von dem Krystallisationswasser unterscheidet, denn Graham erhielt Salze der Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure mit Krystallisationswasser, welche sich durch ihre Reaktionen ebenso unterschieden, wie die Säuren selbst. Ihr Kry-

14) Wenn die Phosphorsäure noch mehr Wasser verliert, so krystallisirt sie ebenso wenig, wie wenn überschüssiges Wasser vorhanden ist.



stallisationswasser schied sich leichter aus, als ihr Konstitutionswasser.

Die Orthophosphorsäure besitzt einen angenehmen sauren Geschmack und eine deutlich saure Reaktion; sie wird in der Medizin benutzt und ist nicht giftig (giftig ist aber die phosphorige Säure). Durch Alkalihydrate (NaHO, KHO, NH^4HO) werden die sauren Eigenschaften der Phosphorsäure gesättigt, wenn auf H^3PO^4—2NaHO u. s. w. kommen, d. h. wenn Salze von der Zusammensetzung HNa^2PO^4 entstehen. Wenn auf H^3PO^4 nur NaHO kommt, so entsteht eine Lösung, deren Reaktion sauer ist, während aus H^3PO^4 mit 3NaHO, d. h. wenn Na^3PO^4 entsteht, eine alkalische Lösung erhalten wird. Viele (z. B. Berzelius) hielten daher die Salze von der Zusammensetzung R^2HPO^4 für neutrale Salze und die Phosphorsäure für eine zweibasische Säure. Uebrigens besitzt auch Na^2HPO^4 eine schwach alkalische Reaktion, zudem lässt sich nach der Reaktion auf Lackmus nicht über die charakteristischen Eigenthümlichkeiten von Säuren urtheilen, wie wir es schon an vielen anderen Beispielen gesehen haben. Die Orthophosphorsäure ist dreibasisch, weil sie drei Wasserstoffe enthält, die durch Metalle ersetzt werden können, und die Salze NaH^2PO^4, Na^2HPO^4 und Na^3PO^4 bildet. Dreibasisch ist sie ausserdem desswegen, weil ihre löslichen Salze mit $AgNO^3$ immer Ag^3PO^4, ein Salz mit drei Atomen Silber [15]), und bei doppelten Umsetzungen mit $BaCl^2$ immer ein Salz von der Zusammensetzung $Ba^3(PO^4)^2$ bilden; Silber und Baryum geben aber fast nie basische Salze. Die phosphorsauren Salze der Alkalimetalle lösen sich in Wasser, während die neutralen Salze der Metalle der alkalischen Erden $R^3(PO^4)^2$ und sogar $R^2H^2(PO^4)^2$ in Wasser unlöslich sind, sich aber in Säuren, selbst in so schwachen wie Phosphor- und Essigsäure lösen, da hierbei lösliche saure Salze meist von der Zusammensetzung $RH^4(PO^4)^2$ entstehen [16]).

15) Orthophosphorsaures Silber Ag^3PO^4 zeigt eine gelbe Farbe, besitzt das spezifische Gewicht 7,32 und ist in Wasser unlöslich. Beim Erhitzen schmilzt es wie AgCl, geht aber nach längeren Schmelzen in weisses pyrophosphorsaures Silber über (und zwar infolge einer unbekannten Zersetzung). In wässrigen Lösungen von Phosphor-, Salpeter- und selbst Essigsäure, von Ammoniak und vielen anderen Salzen ist das Silbersalz Ag^3PO^4 löslich. Beim Einwirken von $AgNO^3$ auf saure orthophosphorsaure Salze, z. B. auf Na^2HPO^4 entsteht dennoch neutrales Ag^3PO^4, indem zugleich Salpetersäure frei wird: $Na^2HPO^4 + 3AgNO^3 = Ag^3PO^4 + 2NaNO^3 + HNO^3$. Es beruht dies auf der Eigenschaft des Silberoxyds bei doppelten Umsetzungen in Gegenwart von Wasser nur neutrale Salze zu bilden, denn aus einer Lösung von orthophosphorsaurem Silber Ag^3PO^4 in sirupartiger Phosphorsäure scheidet Alkohol (indem er die freie Phosphorsäure löst) ein weisses Salz von der Zusammensetzung Ag^2HPO^4 aus, das durch Wasser sofort in das neutrale Salz und Phosphorsäure zersetzt wird.

16) Aus den Untersuchungen von Thomsen geht hervor, dass die meisten einbasischen Säuren: Salpeter- und Essigsäure, Halogenwasserstoff- und andere Säuren von der Zusammensetzung HR in sehr verdünnten wässrigen Lösungen mit Aetz-



Das Phophorsäureanhydrid bildet, ebenso wie jedes seiner Hydrate, beim Glühen mit einem Ueberschuss von NaHO, Na^2CO^3 und ähnl. **neutrales orthophosphorsaures Natrium** oder Trinatriumorthophosphat Na^3PO^4. Beim Zersetzen einer Lösung von Soda (oder essig-

---

natron die folgenden Wärmemengen entwickeln (in Tausenden Wärmeeinheiten): NaHO + 2HR = 14; NaHO + HR = 14; 2NaHO + HR = 14, d. h. wenn man durch *n* ganze Zahlen bezeichnet: nNaHO + HR = 14 und NaHO + nR = 14 (mit HF ergeben sich grössere und mit HCN kleinere Werthe), folglich treten hier nur eine Molekel NaHO mit einer Molekel Säure in Wechselwirkung; die übrige Menge der Säure oder des Alkalis nimmt an der Reaktion nicht theil. Mit zweibasischen Säuren H^2R'' (Schwefel-, Schweflige-, Dithion-, Oxalsäure und and.) ergeben sich folgende Wärmemengen: NaHO + $2H^2R''$ = 14; NaHO + H^2R'' = 14; 2NaHO + H^2R'' = 28 und *n* NaHO + H^2R'' = 28, d. h. bei einem Ueberschuss an Säure (NaHO + nH^2R'') werden 14 und bei überschüssigem Alkali 28 Taus. W. E. entwickelt. Eine ähnliche Erscheinung zeigt im Allgemeinen auch die Phosphorsäure (aber nicht jede andere Säure, z. B. Citronensäure): NaHO + $2H^3PO^4$ = 14,7; NaHO + H^3PO^4 = 14,8; 2NaHO + H^3PO^4 = 27,1; 3NaHO + H^3PO^4 = 34,0; 6NaHO + H^3PO^4 = 35,3 oder überhaupt NaHO + nH^3PO^4 = 14 (annähernd) und nNaHO + H^3PO^4 = 35 und nicht 42, was auf die Eigenthümlichkeit der Phosphorsäure hinweist. Wenn in energischen Säuren ein Atom (23 g) Natrium (in Form von Aetznatron) an Stelle eines Atoms (1 g) Wasserstoff (unter Bildung von Wasser in schwachen Lösungen) tritt, so werden 14 Tausend W. E. entwickelt. Dies gilt auch für die Phosphorsäure, wenn in H^3PO^4 ein oder zwei Na an Stelle von H treten, wenn aber H^3 durch Na^3 ersetzt werden, so entwickelt sich eine geringere Wärmemenge. Folgende Zusammenstellung, die sich aus den oben angeführten Zahlen ergibt, veranschaulicht dieses Verhalten: H^3PO^4 + NaHO = 14,8; NaH^2PO^4 + NaHO = 12,3 und Na^2HPO^4 + NaHO = 6,9. Sehr wenig Wärme entwickelt Na^3PO^4 + NaHO, wie sich schon auf Grund der von Na^3PO^4 + 3NaHO entwickelten Wärmemenge (= 1,3) erwarten lässt. Dass aber dennoch Wärme entwickelt wird, erklärt sich durch die Annahme, dass beim Einwirken von Phosphorsäure auf NaHO ein Theil dieses letzteren in Gegenwart von viel Wasser als Alkali zurückbleibt, das mit der Säure nicht in Verbindung getreten ist. Bei Zunahme der Masse des Alkalis findet daher, wenn sich Wärme entwickelt, eine neue Ersetzung von Na durch H statt. Folglich wirkt Wasser auf die phosphorsauren Alkalimetalle zersetzend ein. Beim Vermischen von nH^3PO^4 und n3NaHO in verdünnten Lösungen entstehen nicht nNa^3PO^4 und $n3H^2O$, sondern die Wechselwirkung geht nur zwischen (n—m) H^3PO^4 und (n—m)3NaHO vor sich; als Resultat erhält man ein Lösungsgemisch von (n—m) Na^3PO^4, mH^3PO^4 (oder wahrscheinlicher von sauren Salzen), mNaHO und Wasser, daher besitzt auch eine Na^3PO^4-Lösung alkalische Reaktion. Dieselbe zersetzende Wirkung, aber in geringerem Maasse, übt das Wasser auch auf Na^2HPO^4 aus, wie nach der Reaktion dieses Salzes und nach der Wärmemenge, die von NaH^2PO^4 mit NaHO entwickelt wird, geschlossen werden kann. Diese Erklärung stimmt mit vielen, bereits mitgetheilten Daten in Bezug auf die Zersetzungen von Salzen durch Wasser überein und zeigt ausserdem, dass aus thermochemischen Untersuchungen, die in Gegenwart einer Masse von Wasser ausgeführt werden, keine Folgerungen über die Natur der Säuren gezogen werden können. Solche Untersuchungen können allenfalls zum Demonstriren des Einflusses von Wasser auf Salze dienen, wenn die hierbei zu erhaltenden Daten mit anderen, die Salze betreffenden Daten zusammengestellt werden. Spätere Untersuchungen von Berthelot und Luginin haben die oben angeführten Folgerungen, die ich bereits in der 1-sten Ausgabe des vorliegenden Werkes 1871 gezogen hatte, bestätigt. Gegenwärtig haben sich ähnliche Ansichten schon ziemlich verbreitet, doch werden sie nicht in allen Fällen streng durchgeführt.

saurem Natrium) durch Orthophosphorsäure entsteht aber nur das Salz Na^2HPO^4 und beim Erhitzen eines Ueberschusses von NaCl mit H^3PO^4 scheidet sich HCl aus, indem das saure Salz H^2NaPO^4 entsteht. Diese Thatsachen weisen deutlich auf die geringe Energie der Phosphorsäure in Bezug auf die Bildung des trimetallischen Salzes hin, was sich ausserdem auch daraus ergibt, dass das Salz Na^3PO^4 alkalisch reagirt, dass es in Gegenwart von Wasser durch Kohlensäure in Na^2HPO^4 übergeführt wird, dass es beim Kochen und Eindampfen seiner Lösung Glas angreift und wie eine alkalische Lösung beim Einwirken auf NH^4Cl Ammoniak ausscheidet. In Form von $Na^3PO^412H^2O$ krystallisirt das Salz aus seinen Lösungen nur in Gegenwart eines Ueberschusses an Alkali. Die Krystalle schmelzen bei 77° und lösen sich bei 15° in 5 Theilen Wasser.

Das **Dinatriumorthophosphat** oder das gewöhnliche phosphorsaure Natrium Na^2HPO^4 ist beständiger sowol in Lösungen, als auch im festen Zustande. Da es in der Medizin Verwendung findet, so wird es in grösserer Menge dargestellt, meistens aus unreiner Phosphorsäure, die man durch Einwirken von H^2SO^4 auf Knochenasche erhält. Zu einer solchen Lösung, die ausser H^3PO^4 und H^2SO^4 noch Na-, Ca- und Mg-Salze enthält, setzt man Soda zu und erwärmt so lange sich noch CO^2 ausscheidet. Hierbei gehen die unlöslichen Salze des Ca und Mg in den Niederschlag und in der Lösung erhält man Na^2HPO^4, das sich von weiteren Beimengungen leicht durch Krystallisation reinigen lässt. Die Lösungen dieses Salzes scheiden in der That bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich in Gegenwart von etwas Soda schön ausgebildete prismatische Krystalle von der Zusammensetzung $Na^2HPO^412H^2O$ aus; über 30° krystallisirt das Salz mit einem Gehalt von nur $7H^2O$. Einen Theil ihres Krystallisationswassers verlieren die gewöhnlichen Krystalle (mit $12H^2O$) schon bei Zimmertemperatur, indem sie in das Salz mit $7H^2O$ übergehen (das Salz verwittert); unter dem Rezipienten der Luftpumpe über Schwefelsäure scheidet sich alles Wasser aus. Beim Erhitzen verliert das Salz auch das Konstitutionswasser und man erhält pyrophosphorsaures Natrium $Na^4P^2O^7$. Das spezifische Gewicht der Krystalle $Na^2HPO^412H^2O$ beträgt 1,53; dieselben lösen sich bei 16° in 4,9 Theilen Wasser [17]). Die Lösung besitzt eine schwach alkalische Reaktion und absorbirt CO^2.

17) Das spezifische Gewicht von $Na^2HPO^412H^2O$ ist 1,53. Nach Poggiale beträgt die Löslichkeit 1) des Orthosalzes Na^2HPO^4 und 2) des entsprechenden Pyrosalzes $Na^4H^2O^7$ in 100 Th. Wasser bei:

	0°	20°	40°	80°	100°
1)	1,5	11,1	30,9	81	108
2)	3,2	6.2	13,5	30	40.

Die so bedeutend geringere Löslichkeit des Orthosalzes bei Temperaturen zwischen 20° und 100° weist schon auf eine tiefgehende Aenderung der Konstitution beim Uebergange des Orthosalzes in das Pyrosalz hin.

Das **Mononatriumorthophosphat** oder das zweifach saure phosphorsaure Natrium NaH^2PO^4 krystallisirt mit einer Molekel Wasser, die Lösung zeigt saure Reaktion. Bei 100° verliert das Salz nur sein Krystallisationswasser, bei 200°—240° dagegen alles Wasser, indem es in das metaphosphorsaure Salz übergeht. Zur Darstellung von NaH^2PO^4 setzt man zu Na^2HPO^4 so viel H^3PO^4 zu, damit die Lösung durch $BaCl^2$ nicht mehr gefällt werde, dampft ein und lässt krystallisiren. Die Lösung dieses Salzes absorbirt kein CO^2 mehr und gibt mit Ca, Ba und ähnl. Salzen keine Niederschläge [18]).

---

18) In den **orthophosphorsauren Salzen des Ammoniums**, die in Vielem den entsprechenden Natriumsalzen ähnlich sind, tritt die Unbeständigkeit der tri- und di-metallischen Salze noch mehr hervor, denn $(NH^4)^3PO^4$ und selbst $(NH^4)^2HPO^4$ verliert an der Luft (besonders beim Erwärmen, sogar in Lösung) Ammoniak. Nur $NH^4H^2PO^4$ scheidet kein Ammoniak aus und reagirt sauer. Die Krystalle des neutralen phosphorsauren Ammoniums enthalten $3H^2O$; sie bilden sich nur bei überschüssigem Ammoniak. Das einfach und das zweifach phosphorsaure Ammonium sind wasserfrei und lassen sich in derselben Weise wie die Natriumsalze erhalten; beim Erhitzen hinterlassen sie Metaphosphorsäure, z. B.: $(NH^4)^2HPO^4 = 2NH^3 + H^2O + HPO^3$. Auch in die Zusammensetzung vieler Doppelphosphate geht Ammoniak ein. Das Natriumammoniumphosphat oder das sogen. **Phosphorsalz** (Sal microcosmicum) $NH^4NaHPO^44H^2O$ krystallisirt in grossen durchsichtigen Prismen, wenn Lösungen von Na^2HPO^4 und NH^4Cl mit einander vermischt werden (wobei in der Mutterlauge NaCl zurückbleibt) oder noch besser, wenn eine Lösung von Na^2HPO^4 mit Ammoniak gesättigt wird. Es entsteht auch aus den phosphorsauren Salzen des Harns, beim Faulen desselben. Häufige Verwendung findet das Phosphorsalz bei Untersuchungen von Metallpräparaten mit dem Löthrohre, da es beim Erhitzen in das glasige metaphosphorsaure Salz $NaPO^3$ übergeht, das Metalloxyde zu lösen vermag und hierbei ebenso wie der Borax charakteristische Färbungen annimmt.

Eine Na^3PO^4-Lösung fällt aus den Lösungen von Mg-Salzen einen weissen Niederschlag von neutralem Trimagnesiumorthophosphat $Mg^3(PO^4)^27H^2O$. Wendet man an Stelle des Trinatriumphosphats das gewöhnliche phosphorsaure Natrium Na^2HPO^4 an, so erhält man im Niederschlage das Salz $MgHPO^47H^2O$. Beim Vermischen von Na^2HPO^4 mit NH^3 und einem Magnesiumsalze wäre die Bildung des neutralen Salzes $Mg^3(PO^4)^2$ zu erwarten, in Wirklichkeit fällt aber **orthophosphorsaures Ammonium-Magnesium** $MgNH^4PO^46H^2O$ in Form eines krystallinischen Pulvers aus, das beim Erhitzen NH^3 und H^2O verliert und in pyrophosphorsaures Magnesium $Mg^2P^2O^7$ übergeht. In der Natur findet sich dieses Doppelsalz als Mineral *Struvit* und kommt in Harnsteinen und verschiedenen animalischen Zersetzungsprodukten vor. Wenn in Betracht gezogen wird, dass das phosphorsaure Ammonium-Magnesium schwer NH^3 verliert, dass das entsprechende Natriumsalz ($MgNaPO^49H^2O$, das man beim Einwirken von MgO auf NaH^2PO^4 erhält) unter denselben Bedingungen nicht entsteht, dass Ca und Ba-Salze keine analogen Verbindungen bilden und dass Mg-Salze überhaupt leicht Doppelsalze geben, so lässt sich annehmen, dass unser Salz in Wirklichkeit nicht ein neutrales, sondern ein Na^2HPO^4 entsprechendes, saures Salz sein wird, in welchem Na^2 durch die äquivalente Gruppe NH^3Mg ersetzt sind.

Das sehr gewöhnliche neutrale **phosphorsaure Calcium** $Ca^3(PO^4)^2$ (Calciumphosphat) findet sich in der Natur als Mineral, in den Knochen der Thiere und wahrscheinlich auch in Pflanzen, obgleich die Asche vieler Pflanzentheile weniger Kalk enthält, als zur Bildung des neutralen Salzes erforderlich ist. Es enthalten z. B. 100 Theile Asche aus (5000 Tausend Theilen) Roggenkörnern 47,5 Th. Phosphorsäureanhydrid und nur 2,7 Th. Kalk; sogar die Asche des Roggens (mit dem Stroh) enthält zweimal mehr P^2O^5 als CaO, während das neutrale Salz aus fast

Die Zusammensetzung der Orthophosphorsäure muss, entsprechend den anderen Hydraten, durch eine Formel ausgedrückt werden, durch welche angegeben wird, dass sie drei Hydroxylgruppen enthält: $PO(OH)^3$. Diese Formel weist vor Allem darauf hin, dass sich hier der Typus PX^5 erhalten hat, der sich aus der Zusammensetzung von PH^4J ergibt; X^2 ist durch Sauerstoff und X^3 durch drei Hydroxyle ersetzt worden. Derselbe Typus erscheint in $POCl^3$, PCl^5, PF^5 u. s. w. Auf Grund der angenommenen Formel $PO(OH)^3$ lässt sich dann folgern, dass der Phosphorsäure drei einfache Anhydride entsprechen müssen: 1) das Anhydrid $[PO(OH)^2]^2O$, welches von 3 Hydroxylen noch 2 enthält (die Pyrophosphorsäure $H^4P^2O^7$). 2) $PO(OH)O$ mit nur einem Hydroxyle der Orthophosphorsäure — die Metaphosphorsäure. 3) $(PO)^2O^3$ oder P^2O^5, d. h. das vollständige Phosphorsäureanhydrid. **Die Pyro- und die Metaphosphorsäure sind daher unvollständige Anhydride der Orthophosphorsäure** (oder Anhydrosäuren) [19]).

Die **Pyrophosphorsäure** $H^4P^2O^7$ bildet sich beim Erwärmen von Orthophosphorsäure auf 300°, die hierbei Wasser verliert. Die neutralen pyrophosphorsauren Salze entstehen beim Erhitzen der dimetallischen orthophosphorsauren Salze vom Typus M^2HPO^4. Aus

gleichen Theilen dieser Körper besteht. Nur die Asche von Gräsern, namentlich des Klees, und von Holz enthält in den meisten Fällen mehr Kalk, als zur Bildung von $Ca^3P^2O^8$ erforderlich ist. Dieses in Wasser unlösliche Salz löst sich schon in so schwachen Säuren, wie Essig- oder schweflige Säure und sogar in kohlensäurehaltigem Wasser. Der letztere Umstand ist in der Natur von grösster Bedeutung, denn beim Einwirken von kohlensäurehaltigem Regenwasser entstehen aus dem phosphorsaurem Calcium des Bodens Lösungen, die von den Pflanzen assimilirt werden. Das neutrale Salz löst sich infolge der Bildung von saurem Salze, beim Eindampfen der Lösung scheidet sich das lösliche zweifachsaure phosphorsaure Calcium $CaH^4(PO^4)^2$ in krystallinischen Schüppchen aus. Die Löslichkeit dieses Salzes in Wasser veranlasste es, dass man Knochen, Phosphorite, Guano und andere natürliche Produkte, die neutrales phosphorsaures Calcium enthalten und zur Düngung von Feldern benutzt werden, mit Säuren zu behandeln versuchte. Zur vollständigen Zersetzung von $Ca^3(PO^4)^2$ sind wenigstens $2H^2SO^4$ erforderlich; in Wirklichkeit wendet man jedoch viel weniger Schwefelsäure an und führt nur einen Theil des neutralen Salzes in das saure über. Zuweilen wird auch Salzsäure angewandt. In der Praxis werden die auf diese Weise erhaltenen Gemische **Superphosphate** genannt. Verschiedene Versuche weisen übrigens darauf hin, dass wenn ein Calciumphosphat nur fein genug gepulvert wird oder wenn es als eine lockere Masse (z. B. beim Brennen von Knochen) erhalten wird und wenn organische namentlich stickstoffhaltige Substanzen zugegen sind, die Behandlung eines phosphorsäurehaltigen Düngers mit Säuren sich als überflüssig erweisen kann.

19) In diesem Sinne könnte die Orthophosphorsäure selbst als eine Anhydrosäure betrachtet werden, wenn man $P(HO)^5$ für das vollständige Hydrat halten und ausserdem die Existenz von PH^5 annehmen würde; da aber die normalen Hydrate im Allgemeinen wirklich existirenden Wasserstoffverbindungen, zu denen sich bis zu 4 Sauerstoffatomen addiren, entsprechen, so erscheint PH^3O^4 als die normale Säure ebenso wie SH^2O^4 und $ClHO^4$, während NHO^3 und CH^2O^3 Metasäuren sind, die sich aus den normalen Säuren NH^3O^4 und CH^4O^4 durch Verlust von Wasser ergeben.

Na^2HPO^4 z. B. erhält man $Na^4P^2O^7$, (das aus Wasser mit $10H^2O$ auskrystallisirt, sehr beständig ist, beim Glühen schmilzt, alkalische Reaktion besitzt und beim Kochen seiner Lösung wieder das Orthosalz bildet), während aus NaH^2PO^4 das saure Salz $Na^2H^2P^2O^7$ entsteht (das in Wasser leicht löslich ist, saure Reaktion besitzt und bei weiterem Erhitzen in das Metasalz übergeht [20]).

Die **Metaphosphorsäure** HPO^3 (das Analogon der Salpetersäure) entsteht beim Erhitzen der Pyro- und Orthophosphorsäure (oder besser ihrer Ammoniumsalze) als eine glasige, geschmolzene, hygroskopische Masse (glasige Phosphorsäure, Acidum phosphoricum glaciale), die sich in Wasser löst und sich beim Erhitzen unzersetzt verflüchtigt. Auch beim langsamen Einwirken von kaltem Wasser auf Phosphorsäureanhydrid bildet sich zunächst Metaphosphorsäure, die aber beim Erwärmen ihrer Lösung und bei längerem Aufbe-

---

Um sich das Verhältniss zwischen der Ortho-, Pyro- und Metasäure klar zu machen, ist zunächst zu bemerken, dass in diesen Säuren das Anhydrid P^2O^5 mit 3, 2 und 1 Molekel verbunden ist. Diese empirische Betrachtungsweise entspricht aber nicht vollkommen der Wirklichkeit, denn die Pyrosäure entsteht nicht (?) beim Uebergange der Metasäure in die Orthosäure, wenn z. B. aus dem Anhydride die Metasäure zuerst gebildet und dann durch Erwärmen der Lösung in die Orthosäure übergeführt wird. Die nahe Beziehung der Orthosäure zur Metasäure wird durch die gewöhnlichen Formeln besser ausgedrückt, aus welchen hervorgeht, dass sowol die Orthosäure H^3PO^4, als auch die Metasäure HPO^3 nur ein Phosphoratom in der Molekel enthalten, während die Pyrosäure $H^4P^2O^7$ zwei Phosphoratome enthält. Uebrigens entsprechen auch diese Formeln nicht der Wirklichkeit, denn alle Daten, die weiter unten in Betracht gezogen werden (Anm. 21), weisen darauf hin, dass die Molekel der Metaphosphorsäure viel komplizirter, dass sie polymerisirt ist und wenigstens aus $H^3P^3O^9$ besteht, was z. B. bei der Salpetersäure nicht der Fall ist. Eine Aufklärung der hier auftauchenden Fragen kann sich, wie mir scheint, nur aus einer genaueren Erforschung der Polymerisations-Erscheinungen mineralischer Substanzen und komplexer Säuren ergeben, von welchen die Phosphormolybdänsäure später als Beispiel betrachtet werden soll (Kap. 21). Ein ähnlicher Fall liegt in der Löslichkeit des Kieselerdehydrates (das beim Einwirken von SiF^4 auf Wasser entsteht) in geschmolzener Metaphosphorsäure vor, wobei nach dem Abkühlen eine oktaëdrische Verbindung (vom spez. Gew. 3,1) entsteht, die $SiO^2P^2O^5$ enthält.

20) Zur Darstellung der Pyrophosphorsäure selbst wird das in Wasser gelöste Salz $Na^4P^2O^7$ durch doppelte Umsetzung in das unlösliche Bleisalz $Pb^2P^2O^7$ übergeführt, das dann mit Wasser zusammengeschüttelt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Hierbei erhält man im Niederschlage 2PbS, während die Pyrosäure in Lösung bleibt. Erwärmen ist zu vermeiden, da sonst die Pyrosäure in die Orthosäure übergeht; die Lösung wird daher unter dem Rezipienten der Luftpumpe eingedampft. Die sirupartige Pyrophosphorsäure krystallisirt; beim Erhitzen verliert sie Wasser und geht in die Metaphosphorsäure über. In Vielem ähnelt die Pyrophosphorsäure der Orthosäure: mit den Alkalimetallen bildet sie in Wasser lösliche Salze, mit anderen Metallen dagegen unlösliche Salze, die sich in Säuren lösen. Beim Erwärmen ihrer Lösungen geht sie in die Orthophosphorsäure über, desgleichen auch beim Schmelzen mit Alkalien im Ueberschuss.

Es soll noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass Witt, als er Phosphorsäure mit NH^4Cl erwärmte (wobei HCl entwich) und den Rückstand glühte, wobei sich NH^3 entwickelte, zuletzt Pyrophosphorsäure erhielt.

wahren, besonders in Gegenwart von Säuren, in die Orthosäure übergeht [21]).

Das Verhältniss der Phosphorsäure zu den niederen Säuren des Phosphors ergibt sich am einfachsten auf Grund der Vorstellung, dass die Hydroxylgruppen durch Wasserstoff ersetzt werden. Bei dieser Ersetzung, die als eine Desoxydation erscheint, resultiren aus der Orthophosphorsäure $PO(OH)^3$ die phosphorige Säure $POH(OH)^2$ und die unterphosphorige $POH^2(OH)$. Ferner ergibt sich, dass wenn die Orthophosphorsäure eine dreibasische Säure ist, die phosphorige eine zweibasische und die unterphosphorige

---

21) Da die Metaphosphorsäure sich zu Phenolphtaleïn wie eine einbasische Säure verhält und die Orthophosphorsäure wie eine zweibasische, so lässt sich dieser Unterschied (durch Neutralisiren mit einem Alkali) dazu benutzen, den Uebergang der Metasäure in die Orthosäure zu verfolgen. Eine solche Untersuchung ist (1888) von Sabatier ausgeführt worden, der gezeigt hat, dass die Geschwindigkeit des Ueberganges von der Temperatur abhängt und den allgemeinen Gesetzen der Geschwindigkeit chemischer Umwandlungen unterworfen ist, die in einem der nächsten Kapitel betrachtet werden sollen.

Ein besonderes Interesse bietet die Metaphosphorsäure in Bezug auf die Aenderungen, denen ihre Salze unterliegen. Die metaphosphorsauren Salze entstehen beim Erhitzen der sauren Orthosalze MH^2PO^4 und MNH^4HPO^4, und auch der sauren Pyrosalze $M^2H^2P^2O^7$ oder $M^2(NH^4)^2P^2O^7$, wobei H^2O und NH^3 entweichen. Je nach der Dauer des Erhitzens, dem die ortho- oder pyrophosphorsauren Salze unterworfen werden, zeigen die entstehenden Salze der Metaphosphorsäure, deren Zusammensetzung den salpetersauren Salzen entspricht, z. B. $NaPO^3$ oder $Ba(PO^3)^2$, verschiedene Eigenschaften. Bei starkem Erhitzen von NaH^2PO^4 oder NH^4NaHPO^4 erhält man geschmolzenes $NaPO^3$, das an der Luft zerfliesst und mit den Salzen der Erdalkalimetalle gallertartige Niederschläge gibt. Unter anderen Bedingungen entstehen Salze von derselben Zusammensetzung, aber von anderen Eigenschaften. Diese Beobachtung ist zuerst von Graham (in den 30-er Jahren) gemacht worden; später sind die metaphosphorsauren Salze von vielen Anderen, besonders von Fleitmann und Henneberg (in den 40-er Jahren) untersucht worden. Die beiden letzteren nehmen fünf polymere Formen von Salzen der Metaphosphorsäure an: $(HPO^3)^n$, wobei n sich von 1 bis zu 6 ändern kann. Unter Zugrundelegung der Nomenklatur und der Versuche Fleitmann's geben wir hier die Beschreibung der folgenden Modifikationen der Metaphosphorsäure.

Monometaphosphorsäure. Die Salze dieser Säure zeichnen sich durch ihre Unlöslichkeit aus, selbst $NaPO^3$ und KPO^3 sind in Wasser unlöslich. Man erhält sie durch Erhitzen der zweifach orthophosphorsauren Salze RH^2PO^4, bis alles Wasser entweicht (bei 316°), aber ohne das Salz zum Schmelzen zu bringen. Doppelsalze der Monometaphosphorsäure sind nicht bekannt.

Dimetaphosphorsäure bildet dagegen leicht Doppelsalze, z. B. $KNaP^2O^6$, sodann mit Kupfer und Kalium u. s. w. Dimetaphosphorsaures Kupfer erhält man beim Eindampfen einer Lösung von Kupferoxyd in Orthophosphorsäure. Hierbei scheidet sich zunächst das blaue Orthosalz $CuHPO^4$ aus, dann das hellblaue Pyrosalz $Cu^2P^2O^7$ und oberhalb 350°, wenn die Metaphosphorsäure selbst sich zu verpflüchtigen beginnt, bildet sich das dimetaphosphorsaure Kupfer CuP^2O^6. Der Rückstand wird mit Wasser ausgewaschen, durch eine erwärmte Lösung von Na^2S zersetzt, die erhaltene Lösung des Natriumsalzes $Na^2P^2O^6$ eingedampft und mit Alkohol versetzt. Das dimetaphosphorsaure Natrium scheidet sich hierbei in Krystallen mit $2H^2O$ aus, die ihr Wasser bei 100° verlieren, dabei aber die Fähigkeit sich wieder

eine einbasische sein muss. Diese Folgerung wird nun auch in Wirklichkeit bestätigt, so dass alle Säuren des Phosphors auf den allgemeinen Typus PX^5 bezogen werden können, als dessen Repräsentanten PH^4J und PCl^5 anzusehen sind.

Die **phosphorige Säure**, PH^3O^3, wird gewöhnlich durch Einwirken von Wasser $3H^2O$ auf Phosphortrichlorid PCl^3 dargestellt, wobei 3HCl und PH^3O^3 entstehen, die im Wasser gelöst bleiben, aber leicht zu trennen sind, da HCl flüchtig, H^3PO^3 dagegen kaum flüchtig ist und da bei Anwendung von wenig Wasser fast aller HCl direkt entweicht. Aus eingeengten Lösungen scheidet sich die phosphorige Säure in Krystallen H^3PO^3 aus, die bei 70° schmelzen, aus der Luft Feuchtigkeit anziehen und zerfliessen, beim Erhitzen in PH^3 und Phosphorsäure zerfallen [22]) und durch verschiedene

---

in Wasser (in 7 Theilen) zu lösen beibehalten. Die Lösung reagirt neutral, sauer wird sie nur nach längerem Kochen, wenn das Orthosalz NaH^2PO^4 entsteht. Beim Schmelzen von dimetaphosphorsaurem Natrium bildet sich das zerfliessliche hexametaphosphorsaure Salz. Die löslichen Salze der Dimetaphosphorsäure geben mit $AgNO^3$ unlösliches $Ag^2P^2O^6$ und mit $BaCl^2$ einen Niederschlag von $BaP^2O^6 2H^2O$.

Die **Trimetaphosphorsäure** erhält man als $Na^3P^3O^9$, wenn man das Natriumsalz irgend einer anderen Metaphosphorsäure schmilzt und *langsam* erkalten lässt. Wird dann die erhaltene Masse in einem geringen Ueberschusse warmen Wassers gelöst und die Lösung verdunstet, so scheidet sich das trimetaphosphorsaure Natrium mit einem Gehalt an $6H^2O$ in Krystallen aus, die sich in vier Theilen Wasser lösen. Die neutrale Lösung nimmt, wie die des vorhergehenden Salzes, eine saure Reaktion nur nach anhaltendem Kochen an. Die Trimetaphosphorsäure ist das wahre Analogon der Salpetersäure, denn *alle ihre Metallsalze sind löslich.*

Als **Hexametaphosphorsäure** bezeichnet Fleitmann die gewöhnliche (glasige) Metaphosphorsäure, die Feuchtigkeit anzieht. Das zerfliessliche Natriumsalz derselben erhält man ebenso wie das trimetaphosphorsaure Natrium, aber bei *raschem* Abkühlen. Es bildet sich auch beim Zusammenschmelzen von Silberoxyd mit überschüssiger Phosphorsäure. Das Natriumsalz löst sich in Wasser und gibt mit Ba-, Ca- und Mg-Salzen zähe, elastische Niederschläge.

Aus ihren Untersuchungen der Lösungen metaphosphorsaurer Salze nach der Raoult'schen Methode zogen Jawein und Thillot (1889) die Folgerung, dass die Salze der Di- und Trimetaphosphorsäure als nicht polymerisirte Molekeln $NaPO^3$ anzusehen sind, während die hexametaphosphorsauren Salze sich wie $(NaPO^3)^4$ verhalten. Jedenfalls sind die Salze, die Fleitmann und Henneberg als zur Monometaphosphorsäure gehörig betrachten, meiner Ansicht nach, wahrscheinlich am meisten polymerisirt, da sie in Wasser unlöslich sind.

22) Phosphorige Säure bildet beim Einwirken von Wasserstoff im Entstehungsmoment ($Zn + H^2SO^4$) Phosphorwasserstoff PH^3 und scheidet beim Kochen mit überschüssigem Aetzkali Wasserstoff aus ($PH^3O^3 + 3KHO = PK^3O^4 + 2H^2O + H^2$). Infolge ihrer Fähigkeit sich zu oxydiren, reduzirt sie z. B. $CuCl^2$ zu CuCl, aus $AgNO^3$ Silber und aus Quecksilbersalzen das Metall. Nach den Beobachtungen von Amat gibt die phosphorige Säure mit NH^3 und $2NH^3$ die entsprechenden Salze und bildet eine pyrophosphorige Säure.

Solche Reaktionen stehen möglicher Weise damit im Zusammenhange, dass ein Wasserstoffatom der phosphorigen Säure als in demselben Zustande befindlich angenommen werden muss, wie im Phosphorwasserstoffe, was durch die Formel $PHO(OH)^2$ ausgedrückt wird, wenn man dieselbe als PH^4X ansieht, in dem zwei Wasserstoffe durch Sauerstoff und HX durch zwei Hydroxyle ersetzt sind. Der di-

Oxydationsmittel leicht zu H^3PO^4 oxydirt werden. In der phosphorigen Säure lassen sich nur zwei Wasserstoffe durch Metalle ersetzen (Wurtz); die Salze der Alkalimetalle sind löslich, geben aber mit den meisten anderen Salzen Niederschläge.

Die einbasische **unterphosphorige Säure** PH^3O^2 bildet PH^2O^2Na, $(PH^2O^2)^2Ba$ und ähnliche Salze; die beiden anderen Wasserstoffe (die sich in demselben Zustande befinden, wie im PH^3) lassen sich durch Metalle nicht ersetzen, sie bedingen aber die Ausscheidung von Phosphorwasserstoff beim Erhitzen (besonders mit Alkalien). Beim Einwirken von unterphosphorigsauren Salzen auf reduzirbare Substanzen reagirt dieser nicht ersetzbare Wasserstoff und reduzirt z. B. Gold- und Quecksilbersalze aus ihren Lösungen, führt Kupferoxyd (dass sich als Salz in Lösung befindet) in Kupferoxydul über u. s. w. Bei allen diesen Reaktionen geht die phosphorige Säure in Phosphorsäure über; beim Einwirken von Zink und Schwefelsäure bildet sie aber PH^3. Dagegen wird der Sauerstoff der Luft weder von der phosphorigen Säure selbst, noch von ihren Salzen im trocknen Zustande absorbirt. Die Salze der unterphosphorigen Säure sind in Wasser löslicher, als die Salze der phosphorigen und der Phosphorsäure. Mit $BaCl^2$ z. B. gibt $PNaH^2O^2$ keinen Niederschlag, denn die Salze des Ba, Ca und vieler anderen Metalle sind löslich [23]). Zur Darstellung von Salzen der unterphosphorigen Säure wird Phosphor mit der Lösung des entsprechenden Alkalihydrats so lange gekocht, bis die Entwickelung von PH^3 aufhört Um die Säure selbst zu erhalten zersetzt man das zuerst (durch Kochen einer BaH^2O^2-Lösung mit P) erhaltene Baryumsalz mit Schwefelsäure. Beim Eindampfen der Lösung von unterphos-

---

rekte Uebergang von PCl^3 in phosphorige Säure spricht aber dafür, dass in dieser Säure alle drei Wasserstoffe als Hydroxyle von gleichem Charakter enthalten sind, da die drei Chloratome in PCl^3 sich nicht von einander unterscheiden, sondern alle in gleicher Weise reagiren. Uebrigens erhielt Menschutkin durch Einwirken von PCl^3 auf C^2H^5OH neben HCl den Körper $P(C^2H^5)OCl^2$, welcher dann beim Einwirken von Br^2 die Verbindungen C^2H^5Br und $PBrOCl^2$ gab, was bereits bis zu einem gewissen Grade auf das Vorhandensein eines Unterschiedes in den drei Chloratomen von PCl^3 hinweist.

Die Betrachtung der Reaktion der Entwickelung von PH^3 beim Erhitzen von PH^3O^3 ergibt, dass aus $4PH^3O^3$ sich nur 3H als PH^3 ausscheiden; folglich muss der Rückstand d. h. $3PH^3O^4$ noch eben solchen Wasserstoff wie PH^3 enthalten, denn in $4PH^3O^3$ muss man das Vorhandensein von 4 Wasserstoffatomen annehmen, welche dem Wasserstoff in PH^3 gleich sein werden. Dieselbe Folgerung ergibt sich aus der Betrachtung der Zersetzung der unterphosphorigen Säure: $2PH^3O^2 = PH^3 + PH^3O^4$. Zwei Molekeln der einbasischen unterphosphorigen Säure enthalten nur zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome, während in der entstehenden Molekel der Phosphorsäure deren drei vorhanden sind. Dieses Verhalten bestimmt möglicher Weise die relative Beständigkeit der dimetallischen Salze der Orthophosphorsäure.

23) Das unterphosphorigsaure Calcium wird in der Medizin benutzt. Ein Gemisch von unterphosphorigsaurem Natrium NaH^2PO^2 mit $2NaNO^3$ ist, nach einer Beobachtung von Cavazzi, sehr explosiv.



phoriger Säure (wobei nicht über 130° erwärmt werden darf, da sonst Zersetzung eintritt) erhält man ein Sirup, der krystallisationsfähig ist; im festen Zustande schmilzt PH^3O^2 bei +17°; sie besitzt die charakteristischen Eigenschaften einer Säure.

Die Typen PX^3 und PX^5, die sich aus der Zusammensetzung der Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen des Phosphors ergeben, treten am deutlichsten an den Halogenverbindungen desselben hervor [24]), von denen besonders die Chloride näher betrachtet werden sollen, da sie ihrer historischen, theoretischen und praktischen Bedeutung nach die wichtigsten sind.

Phosphor verbrennt in Chlorgas zu PCl^3 und bei überschüssigem Chlor zu PCl^5. Der Orthophosphorsäure $PO(OH)^3$, als einem Hydrate, entspricht sowol $POCl^3$ — das einfachste Chloranhydrid nach dem Typus PX^5, als auch PCl^5 und der phosphorigen Säure und dem Typus PX^3 entspricht PCl^3. Das Phosphoroxychlorid $POCl^3$ ist eine farblose, bei 110° siedende Flüssigkeit. Auch das Phosphortrichlorid [25]) ist eine farblose Flüssigkeit vom Siede-

---

24) Fluor und Brom bilden ebenso wie das Chlor Verbindungen vom Typus PX^3 und PX^5, dagegen ist die Jodverbindung PJ^5 sehr unbeständig (im chemischen Sinne), während das **Phosphortrijodid** leicht zu erhalten ist (aus gelben oder rothem Phosphor und Jod in dem entsprechenden Verhältnisse). Dasselbe ist ein krystallinischer, rother Körper, der bei 55° schmilzt, durch Wasser leicht in PH^3O^3 und 3HJ zersetzt wird und beim Erwärmen unter Ausscheidung von Joddämpfen in **Phosphordijodid** PJ^2 übergeht. Dieser Körper kann auch ebenso wie das Phosphortrijodid erhalten werden, wenn zur Reaktion weniger Jod angewandt wird (auf 1 Th. Phosphor 8 Th. Jod; für PJ^3 sind 12,3 Th. erforlich). Das Phosphordijodid bildet gleichfalls rothe Krystalle, die bei 110° schmelzen und mit Wasser sich zersetzen, hierbei aber ausser PH^3O^3 und HJ, noch PH^3 und eine gelbe Substanz (ein niederes Phosphoroxyd) bilden. Seiner Zusammensetzung nach entspricht das Phosphordijodid dem flüssigen Phosphorwasserstoff PH^2 und besitzt wahrscheinlich ein viel grösseres Molekulargewicht: P^2J^4 oder P^3J^6 u. s. w. Da die Jodverbindungen des Phosphors mit Wasser HJ und H^3PO^3, beides Reduktionsmittel bilden, so wirkt Phosphorjodid in Gegenwart von Wasser (und Hydraten) gleichfalls reduzirend.

25) Die Dichte des flüssigen PCl^3 beträgt bei 10° = 1,597, folglich ist das Molekularvolum = 137,5 : 1,597 = 86,0. Beim Phosphoroxychlorid beträgt es 153,5 : 1,693 = 90,7; die Addition von Sauerstoff bedingt also im vorliegenden Falle nur eine unbedeutende Vergrösserung des Volums, analog der Aenderung des Volums von 64 auf 71 beim Uebergang von SCl^2 in $SOCl^2$. Denselben Unterschied zeigen die Siedetemperaturen: PCl^3 siedet bei 70°, $POCl^3$ bei 110° und SCl^2 bei 64°, $SOCl^2$ bei 78° d. h. die Addition von Sauerstoff bewirkt eine Erhöhung der Siedetemperatur.

Die **Dampfdichten** von PCl^3 und $POCl^3$ entsprechen den Formeln, d. h. im Verhältniss zu Wasserstoff betragen sie die Hälfte des Molekulargewichts. Für PCl^3 beträgt die beobachtete Dampfdichte im Verhältniss zu Luft = 4,8 (Cahours), also zu Wasserstoff = 69,1, während die Formel der Zahl 68,7 entspricht. Beim Phosphoroxychlorid ist die beobachtete Dampfdichte im Verhältniss zu Luft = 5,4 (Wurtz) und = 5,3 (nach Cahours bei 275°), folglich im Mittel im Verhältniss zu Wasserstoff = 77, nach der Formel müsste sie 72,7 betragen. Die Formeln PCl^3 und $POCl^3$ entsprechen also zwei Volumen, wie dies bei allen ganzen Molekeln der Fall ist. Anders verhält es sich beim Phosphorpentachlorid. Nach Cahours beträgt die Dampfdichte desselben im Verhältniss zu Luft = 3,65, also zu Wasserstoff =

punkte 73°, während das Phosphorpentachlorid einen festen, gelblichen Körper darstellt, der nicht schmilzt, aber bei 168° direkt sublimirt. Alle drei Verbindungen sind schwerer als Wasser, von dem sie zersetzt werden; sie bilden **typische Chloranhydride** oder Chlorverbindungen nichtmetallischer Elemente, deren Hydrate Säuren sind, analog dem wie z. B. NaCl oder $BaCl^2$ als typische Metallchloride anzusehen sind.

Wenn man in ein mit Chlor gefülltes Gefäss etwas Phosphor einbringt, den man mit einem glühenden Eisendraht berührt, so verbrennt der Phosphor, indem er sich mit dem Chlor verbindet. Bei einem Ueberschusse an Phosphor entsteht immer flüssiges **Phosphortrichlorid** PCl^3, bei überschüssigem Chlor dagegen festes Phosphorpentachlorid. Man verfährt gewöhnlich in der Weise, dass man trocknes (durch eine Reihe von mit Schwefelsäure gefüllten Woulff-schen Flaschen geleitetes) Chlor in eine Retorte einleitet, die Phosphor und Sand enthält. Beim Erwärmen der Retorte vertheilt sich der schmelzende Phosphor im Sande und verbindet sich allmählich mit dem Chlor zu PCl^3, welches dann abdestillirt und in einer Vorlage aufgefangen wird. Zur Darstellung des **Phosphorpentachlorids** PCl^5 leitet man trocknes Chlor in (durch Destillation) gereinigtes Phosphortrichlorid ein.

Das Phosphortrichlorid verbindet sich direkt mit Sauerstoff,

52,6, während sie nach der Formel $PCl^5 = 104,2$ sein müsste. Folglich entspricht diese Formel nicht zwei, sondern vier Volumen, woraus weiter zu folgern ist, dass in den Dämpfen von PCl^5 nicht eine, sondern zwei Molekeln enthalten sind, d. h. PCl^5 zerfällt in seinen Dämpfen ebenso wie Salmiak (pag. 343), Schwefelsäure u. s. w. Als Zersetzungsprodukte des Phosphorpentachlorids müssen PCl^3 und Cl^2 erscheinen, Körper, die sich beim Abkühlen leicht wieder zu PCl^5 verbinden. Die dem Chlore eigene grünliche Färbung der Dämpfe von PCl^5 bestätigt die beim Uebergehen in Dampfform stattfindende Zersetzung dieses fast farblosen Körpers. Diese Zersetzung von PCl^5 beim Verdampfen wurde von manchen Chemikern als ein Hinweis darauf betrachtet, dass der Phosphor, ebenso wie Stickstoff, keine flüchtigen Verbindungen vom Typus PX^5, sondern nur wenig beständige Molekularverbindungen bilde, welche beim Ueberdestilliren zerfallen, wie PH^3HJ, PCl^3Cl^2, NH^3HCl u. s. w. Dennoch entstehen, wenn auch nur wenig beständige, aber bestimmte Verbindungen vom Typus PX^5. Zudem beobachtete Wurtz (1870), dass beim Vermischen von PCl^5-Dämpfen mit PCl^3-Dämpfen, wenn PCl^5 bereits sublimirt (von 160° bis zu 190°), farblose Dämpfe entstehen, deren Dichte sich der von der Formel PCl^5 verlangten = 104 nähert. Dieselbe Dichte besitzen die PCl^5-Dämpfe auch in einer Chloratmosphäre. Bei niederen Temperaturen und im Gemisch mit einem der Zersetzungsprodukte bleibt also die Zersetzung aus, die bei höheren Temperaturen vor sich geht. Es liegt also auch hier wieder eine Dissoziation-Erscheinung vor.

Besonders wichtig und beweisend für die Existenz des Typus PX^5 ist das **Phosphorpentafluorid** PF^5, welches Thorpe als ein farbloses, Glas nur allmählich angreifendes Gas erhielt, das sich über Quecksilber aufbewahren lässt und die normale Dichte besitzt. Das Phosphorpentafluorid entsteht beim Zusetzen von flüssigen Arsenfluorid AsF^3 zu abgekühltem Phosphorpentachlorid entsprechend der Gleichung: $3PCl^5 + 5AsF^3 = 3PF^5 + 5AsCl^3$.

schneller jedoch mit Ozon oder Berthollet'schem Salze ($3PCl^3 + KClO^3 = 3POCl^3 + KCl$); hierbei entsteht **Phosphoroxychlorid** $POCl^3$ (Brodie). Diese Verbindung ist auch das zuerst entstehende Produkt der Einwirkung von Wasser auf Phosphorpentachlorid; stellt man z. B. unter eine Glasglocke ein Gefäss mit PCl^5 und ein anderes mit H^2O, so verschwinden nach einiger Zeit die Krystalle des Pentachlorids und in das Wasser gelangt HCl. Der sich allmählich bildende Wasserdampf wirkt nämlich entsprechend der Gleichung: $PCl^5 + H^2O = POCl^3 + 2HCl$. Als Resultat erhält man in dem einen Gefässe Phosphoroxychlorid und in dem anderen eine Lösung von Chlorwasserstoff. Ein Ueberschuss an Wasser verwandelt übrigens PCl^5 direkt in Orthophosphorsäure [26]): $PCl^5 + 4H^2O = PH^3O^4 + 5HCl$.

Die Chlorverbindungen des Phosphors sind nicht allein typische Chloranhydride, sondern sie können auch zur Darstellung anderer **Säurechloranhydride** benutzt werden. Die Umwandlung der Säuren RHO z. B. in die entsprechenden Chloranhydride RCl wird meistens durch Einwirken von Phosphorpentachlorid ausgeführt. Diese von Chancel entdeckte Reaktion ist von Gerhardt als ein wichtiges Hilfsmittel zur Erforschung organischer Säuren benutzt worden. Die organischen Säuren, deren Zusammensetzung durch die Formel RCOOH ausgedrückt wird (in welcher R eine Kohlenwasserstoffgruppe bezeichnet und in welche mehrere Carboxylgruppen durch Substitution des Wasserstoffs der Kohlenwasserstoffverbindung eingehen können) gehen beim Einwirken von Phosphorpentachlorid in ihre Chloranhydride RCOCl über. Mit Wasser geben sie wieder die Säuren und erinnern ihren Eigenschaften nach an die Chloranhydride der Mineralsäuren.

Da die Kohlensäure $CO(OH)^2$ zwei Hydroxyle enthält, so ist

---

26) Das Phosphoroxychlorid stellt man durch Einwirken von PCl^5 auf Säurehydrate vom Typus RHO dar (denn Alkalien zersetzen dasselbe): $PCl^5 + RHO = POCl^3 + RCl + HCl$. Nach dieser Gleichung verläuft die Reaktion nur mit einbasischen Säuren, wobei aber der entstehende Körper RCl flüchtig ist, so dass ein Gemisch von zwei flüchtigen Körpern RCl und $POCl^3$ erhalten wird, welche sich nicht immer durch fraktionirtes Destilliren trennen lassen. Wenn aber das Säurehydrat mehrbasisch ist, so führt die Reaktion zur Bildung eines Anhydrides: $RH^2O^2 + PCl^5 = RO + POCl^3 + 2HCl$. Ist das Anhydrid nicht flüchtig (wie das der Borsäure) oder zersetzt es sich leicht (wie das der Oxalsäure), so erhält man leicht reines $POCl^3$. Man gewinnt daher das Phosphoroxychlorid durch Einwirken von PCl^5 auf Borsäure oder Oxalsäure.

Phosphoroxychlorid bildet sich auch beim Ueberleiten von PCl^5-Dämpfen über Phosphorsäureanhydrid: $P^2O^5 + 3PCl^5 = 5POCl^3$. Es ist dies ein ausgezeichnetes Beispiel um zu zeigen, dass auf Grund der Bildung eines Körpers aus zwei anderen nicht gefolgert werden darf, dass die Molekeln dieser beiden Körper in die Molekeln des entstehenden Körpers übergehen, denn bei der Einwirkung von P^2O^5 auf PCl^5 entstehen auch noch andere Phosphoroxychloride. Beim Erwärmen auf 200° z. B. bildet P^2O^5 mit $POCl^3$ das Chloranhydrid der Metaphosphorsäure PO^2Cl.



ihr vollständiges Chloranhydrid ($COCl^2$) — das Kohlenoxychlorid oder das Phosgen, welches zwei Chloratome enthält und sich hierdurch von den Chloranhydriden organischer Säuren RCOCl unterscheidet, in welchen das eine Chloratom durch einen Kohlenwasserstoffrest ersetzt ist, unter der Voraussetzung, dass R der (einwerthige) Rest eines Kohlenwasserstoffes RH ist. In RCOCl befindet sich offenbar an Stelle eines Wasserstoffs der Rest COCl, der auch mehrere Wasserstoffatome ersetzen kann [$C^2H^4(COCl)^2$ z. B. entspricht der zweibasischen Bernsteinsäure], sodann entsprechen die Reaktionen der Chloranhydride organischer Säuren den Reaktionen des Kohlenoxychlorids, analog dem wie die Reaktionen der organischen Säuren selbst denen der Kohlensäure entsprechen. Das Kohlenoxychlorid entsteht bei der Einwirkung des Lichtes direkt aus trocknem Kohlenoxyd und Chlor [27]). Es bildet ein farbloses Gas, das sich durch Abkühlen leicht verflüssigen lässt und dann bei + 8° siedet und das spezifische Gewicht 1,43 besitzt; es zeigt den allen flüchtigen Chloranhydriden eigenen erstickenden Geruch und wird durch Wasser wie alle diese Verbindungen sofort zersetzt, entsprechend der Gleichung: $COCl^2 + H^2O = CO^2 + 2HCl$. Diese Reaktion ist typisch für alle Chloranhydride, sowol der Mineralsäuren [28]), als auch der organischen Säuren.

27) Zum Einleiten der Reaktion zwischen CO und Cl^2 ist die Einwirkung direkter Sonnenstrahlen oder von Magnesiumlicht erforderlich, worauf dann die Reaktion auch im zerstreuten Tageslicht rasch weiter geht. Ein Ueberschuss an Chlor (das dem farblosen Phosgen seine Färbung verleiht) begünstigt die Beendigung der Reaktion und kann dann durch metallisches Antimon entfernt werden. Auch die Gegenwart poröser Körper, z. B. Kohle, begünstigt die Reaktion. Zur Darstellung von Phosgen kann man ein Gemisch von CO^2 und Chlor über glühende Kohle leiten. Beim Erhitzen von $PbCl^2$ und AgCl in einem CO-Strome entsteht gleichfalls Phosgen. Ferner bildet sich Phosgen beim Erhitzen von Kohlenstofftetrachlorid mit CO^2 (auf 400°), mit P^2O^5 (bei 200°) und am leichtesten mit Schwefelsäureanhydrid: $2SO^3 + CCl^4 = COCl^2 + S^2O^5Cl^2$, letztere Verbindung ist das Pyrosulfurylchlorid. Chloroform $CHCl^3$ geht beim Erwärmen mit $SO^2(OH)Cl$ (dem ersten Chloranhydride der Schwefelsäure) und bei der Oxydation mit Chromsäure in Phosgen über; erstere Reaktion verläuft entsprechend der Gleichung: $CHCl^3 + SO^3HCl = COCl^2 + SO^2 + 2HCl$ (Dewar).

Von den Reaktionen des Phosgens erwähnen wir noch die Bildung von Harnstoff beim Einwirken von Ammoniak (pag. 438) und von Kohlenoxyd beim Erhitzen mit Metallen.

28) Von den Chloranhydriden der Mineralsäuren werden die der Schwefelsäure entsprechenden im nächsten Kapitel beschrieben, während hier noch zu erwähnen ist, dass beim Einwirken von HCl auf HNO^3 (Königswasser, pag. 505), ausser Chlor, noch die Verbindungen NOCl und NO^2Cl entstehen, welche als Chloranhydride der salpetrigen und Salpetersäure betrachtet werden können. Ersteres siedet bei —5°, besitzt das spez. Gew. von 1,416 bei —12° und von 1,433 bei —18° (Geuther) und entsteht aus NO und Chlor, letzteres, d. h. das Chloranhydrid der Salpetersäure siedet bei + 5°, hat das spez. Gew. 1,3 und wird aus NO^2 und Chlor oder auch durch Einwirken von PCl^5 auf HNO^3 erhalten. Beim Einleiten der aus dem Königswasser entwickelten Gase in abgekühlte Schwefelsäure erhält man (den Kam-

Um die allgemeine Darstellungsmethode von Säurechloranhydriden zu beschreiben, gehen wir in Folgendem von der Essigsäure CH^3COH aus. Wenn diese Säure zu Phosphorpentachlorid (in einer Glasretorte) zugesetzt wird, so scheidet sich Chlorwasserstoff aus und es destillirt eine sehr flüchtige bei 50° siedende Flüssigkeit über, welche alle Eigenschaften der Chloranhydride besitzt, mit Wasser z. B. HCl und Essigsäure bildet. Die Reaktion lässt sich in der Weise erklären, dass man einen gegenseitigen Austausch zwischen einem Sauerstoffatome der Essigsäure (aus ihrem Carboxyle) und zwei Chloratomen aus PCl^5 annimmt, entsprechend der Gleichung: $CH^3COHO + PCl^5 = CH^3COHCl^2 + POCl^3$. Die entstehende Verbindung CH^3COHCl^2 ist aber nicht existenzfähig (denn sie würde auf die Möglichkeit der Bildung einer Verbindung vom Typus CX^6 hinweisen, während der Kohlenstoff nur Verbindungen vom Typus CX^4 bildet), sie zerfällt in HCl und das Chloranhydrid CH^3COCl. Die Reaktion des Phosphorpentachlorids mit den Hydraten ROH verläuft genau nach demselben Schema wie mit Wasser, denn aus ROH mit PCl^5 entstehen $POCl^3 + HCl + RCl$, d. h. man erhält das Chloranhydrid RCl [28bis]).

Da PCl^5, PCl^3 und $POCl^3$ Chlor enthalten, das sich leicht mit Wasserstoff verbindet, so reagiren sie alle mit Ammoniak und bilden eine Reihe von Amid- und Nitrilverbindungen des Phosphors. Beim Einwirken von NH^3 auf $POCl^3$ z. B. erhält man Salmiak

---

merkrystallen ähnliche) Krystalle $NHSO^5$, die bei 86° schmelzen und die mit $NaCl$ — $NaHSO^4$ und NOCl geben. Das Chloranhydrid der salpetrigen Säure nennt man **Nitrosylchlorid**.

Das **Chlorcyan** ist das gasförmige Chloranhydrid der Cyansäure: es wird durch Einwirken von Chlor auf Cyanquecksilber in Gegenwart von Wasser erhalten: $Hg(CN)^2 + 2Cl^2 = HgCl^2 + 2CNCl$. Beim Einwirken von Chlor auf Blausäure entstehen, ausser diesem Chlorcyan, noch dessen Polymere: das bei 18° siedende flüssige und das feste Chlorcyan, das bei 190° siedet. Letzteres entspricht der Cyanursäure und besteht folglich aus $C^3N^3Cl^3$. Ausführlicheres findet man in der organischen Chemie.

28 bis) Dieselbe Erscheinung findet auch bei der Wechselwirkung von Phosphorpentachlorid mit Wasser und anderen Hydraten statt: $R(HO) + PCl^5 = RCl + HCl + POCl^3$. Die Reaktion verläuft in der That sehr leicht und glatt mit vielen Hydraten, wenn das Hydrat RHO nicht mit HCl und $POCl^3$ reagirt, was der Fall ist, wenn das Hydrat alkalische Eigenschaften besitzt. Wird das Hydrat im Ueberschusse angewandt, so findet Entziehung der Elemente des Wassers statt: $R(HO)^2 + PCl^5 = RO + 2HCl + POCl^3$. Das Phosphorpentachlorid kann sodann das Anhydrid RO in das Chloranhydrid überführen: $RO + PCl^5 = RCl^2 + POCl^3$, d. h. es kann die Substitution von O durch Cl^2 bewirken. Man erhält z. B. aus CO^2, sogar aus B^2O^3, aus Bernsteinsäureanhydrid $C^4H^4O^3$ durch Einwirken von PCl^5 die Chloranhydride $COCl^2$, $2BCl^3$, $C^4H^4O^2Cl^2$ u. s. w. In derselben Weise wirkt PCl^5 auf Aldehyde RCHO ein und bildet $RCHCl^2$, sodann auch auf Chloranhydride, mit CH^3COCl z. B. entsteht (beim Erwärmen in zugeschmolzenen Röhren) ein Körper von der Zusammensetzung CH^3CCl^3. Aehnliche Chlorprodukte bilden sich zugleich mit $POCl^3$, von dem sie sich jedoch leicht abscheiden lassen.

(den man dann durch Wasser entfernt) und Orthophosphorsäureamid $PO(NH^2)^3$ in Form eines unlöslichen weissen Pulvers, auf welches schwache Säuren und Alkalien nicht einwirken, das aber beim Zusammenschmelzen mit 3KHO, ebenso wie andere Amide, K^3PO^4 und $3NH^3$ bildet [29]). Beim Erhitzen geht $PO(NH^2)^3$ unter

---

Analog dem Phosphorpentachloride PCl^5 wirken auch das Phosphortrichlorid und das Phosphoroxychlorid. Beim Einwirken des Trichlorids auf eine Säure verläuft die Reaktion entsprechend der Gleichung: $3RHO + PCl^3 = 3RCl + P(HO)^3$. Lässt man das Phosphoroxychlorid auf ein Salz der Säure einwirken, so entsteht leicht das entsprechende Chloranhydrid zugleich mit orthophosphorsaurem Salze: $3R(KO) + POCl^3 = 3RCl + PO(KO)^3$. Das Chloranhydrid RCl ist immer flüchtiger als die entsprechende Säure und destillirt vor dem Hydrate RHO über. Essigsäure z. B. siedet bei 117°, ihr Chloranhydrid bei 50°. Phosphorige und Phosphorsäure sind schwer flüchtig, während ihre Chloranhydride sehr leicht in Dampf übergehen. Die Eigenschaft der Chloranhydride auf Kosten des in ihnen enthaltenen Chlors in Reaktionen einzugehen bedingt ihre wichtige Bedeutung für die Chemie. Soll z. B. die Molekularformel irgend eines Hydrates bestimmt werden, das nicht in den dampfförmigen Zustand übergeht und mit HCl kein Chloranhydrid bildet, also keine basischen oder alkalischen Eigenschaften besitzt, so versucht man durch Einwirken von PCl^5 dieses Chloranhydrid darzustellen, das sich nicht selten als flüchtig erweist. Das erhaltene Chloranhydrid verwandelt man dann in Dampf und bestimmt die Zusammensetzung, aus der sich nun auch die Zusammensetzung des entsprechenden Hydrats ergibt. Aus der Formel des Siliciumchlorids $SiCl^4$ oder des Borchlorids BCl^3 z. B. lässt sich die Zusammensetzung der entsprechenden Hydrate folgern: $Si(HO)^4$ und $B(HO)^3$. Ist erst das Chloranhydrid RCl oder RCl^n dargestellt, so lassen sich durch dessen Vermittlung auch viele andere Verbindungen desselben Radikals R darstellen, entsprechend der Gleichung: $MX + RCl = MCl + RX$. M kann H, K, Ag oder auch noch andere Metalle bezeichnen. Die Reaktion verläuft in der angegebenen Richtung, wenn M mit Chlor eine beständige Verbindung bildet, z. B. AgCl, HCl, R dagegen eine wenig beständige. Daher werden die Chloranhydride zur Darstellung anderer Verbindungen eines gegebenen Restes benutzt; mit NH^3 z. B. bilden sie Amide RNH^2, mit Salzen ROK—Anhydride R^2O u. s. w.

29) Die Reaktion des Ammoniaks mit Phosphorpentachlorid ist komplizirter. Dies ist leicht zu verstehen, denn $POCl^3$ entspricht sowol das Hydrat $PO(HO)^3$, als auch das Salz $PO(NH^4O)^3$ und folglich auch das Amid $PO(NH^2)^3$, während das PCl^5 entsprechende Hydrat $P(OH)^5$ nicht existirt, infolge dessen auch das Amid $P(NH^2)^5$ fehlt. Die Reaktion mit Ammoniak verläuft in zweierlei Weise: entweder reagiren anstatt $5NH^3$ nur $3NH^3$ oder noch weniger, d. h. es entstehen $PCl^2(NH^2)^3$, $PCl^3(NH^2)^2$ und ähnliche Verbindungen, oder PCl^5 reagirt wie ein Gemisch von Cl^2 mit PCl^3 und man erhält dann als Resultat die Reaktionsprodukte des Chlors auf die Amide, welche aus PCl^3 und NH^3 entstehen. Beide Arten von Reaktionen gehen, wie es scheint, gleichzeitig vor sich, jedoch sind die Produkte beider unbeständig, jedenfalls komplizirt und als Resultat erscheint ein Gemisch, das Salmiak u. s. w. enthält. Die Produkte der ersten Art werden durch Wasser zersetzt und man erhält z. B. aus $PCl^3(NH^2)^2$ mit Wasser $2H^2O$, ausser 3HCl, noch $PO(HO)(NH^2)^2$. In Wirklichkeit ist dieser Körper nicht erhalten worden, aber er verliert Wasser und bildet die Verbindung $PONH(NH^2)$, die bekannt ist. Es ist dies das **Diphosphamid**, das jedoch eher als ein Nitril, als ein Amid zu betrachten ist, da die Amide nur NH^2 enthalten. Das Diphosphamid ist ein farbloses, beständiges, in Wasser unlösliches Pulver, das möglicher Weise der Pyrophosphorsäure entspricht, denn beim Erhitzen scheidet es NH^3 aus und bildet PON, das Nitril der Metaphosphor-

Ausscheidung von NH^3 in das Nitril PON über, was analog der Bildung von NH^3 und CONH aus Harnstoff $CO(NH^2)^2$ ist.

Das Nitril PON, das sogen. Monophosphamid, entspricht der Metaphosphorsäure und zwar deren Ammoniumsalze: $NH^4PO^3 - H^2O = PO^2NH^2$, d. h. zunächst entsteht ein noch unbekanntes Amid, das durch weiteren Wasserverlust: $PO^2NH^2 - H^2O$ zum Nitril PON führt.

---

säure. Dem pyrophosphorsauren Salze $P^2O^3(NH^4O)^4$ muss das Amid $P^2O^3(NH^2)^4$ entsprechen und diesem letzteren die Nitrile: $P^2O^2N(NH^2)^3$, $P^2ON^2(NH^2)^2$ und $P^2N^3(NH^2)$. Die Zusammensetzung des ersteren fällt mit der des Diphosphamids zusammen. Die Formel des dritten Nitrils der Pyrophosphorsäure $P^2N^4H^2$ entspricht der Zusammensetzung des als **Phospham** PHN^2 bekannten Körpers. Das Phospham entsteht in der That beim Erhitzen des Reaktionsproduktes von NH^3 mit PCl^5 als ein in Wasser und Alkalien unlösliches Pulver, das mit Wasser NH^3 und Phosphorsäure zu bilden vermag. Denselben Körper erhält man beim Einwirken von NH^4Cl auf PCl^5 (wobei zunächst $PNCl^2$ entsteht, das dann mit NH^3 Phospham bildet) und auch beim Erhitzen der Masse, welche beim Einwirken von NH^3 auf PCl^3 entsteht. Dem Phospham wurde früher die Zusammensetzung PN^2 zugeschrieben, gegenwärtig ist Grund zur Annahme des Molekulargewichtes $P^3H^3N^6$ vorhanden (vergl. weiter unten).

Die angeführten Körper entsprechen neutralen Salzen; aber es sind auch Nitrile und Amide möglich, die sauren Salzen entsprechen und die Säuren darstellen müssen: z. B. das Amid $PO(HO)^2(NH^2)$ und das saure Nitril $PN(HO)^2$ oder $PO(HO)(NH)$, jedenfalls aber von der Zusammensetzung PNH^2O^2. Das Ammoniumsalz dieser **Phosphornitrilsäure** (die Phosphamidsäure genannt wird) von der Zusammensetzung $PNH(NH^4)O^2$ entsteht beim Einwirken von Ammoniak auf Phosphorsäureanhydrid: $P^2O^5 + 4NH^3 = H^2O + 2PNH(NH^4)O^2$. Hierbei erhält man eine nichtkrystallinische, in Wasser lösliche Masse, die man in einer verdünnten NH^3-Lösung auflöst und mit $BaCl^2$ fällt; das erhaltene Baryumsalz zersetzt man mit H^2SO^4, wobei die Säure von der angegebenen Zusammensetzung in Lösung geht.

Nach der Theorie der Bildung der Amide und Nitrile (Kap. 9) können offenbar den Säuren des Phosphors sehr viele Verbindungen dieser Art entsprechen, während bis jetzt nur einige derselben bekannt sind. Der leichte Uebergang der Ortho-, Meta- und Pyrosäuren in einander, sowie auch der höheren Oxydationsstufen des Phosphors durch Vermittlung des Ammoniak-Wasserstoffs in die niederen und umgekehrt muss die Erforschung dieser umfangreichen Klasse von Verbindungen erschweren und nur selten wird es möglich sein nach der Zusammensetzung eines erhaltenen Produktes über dessen Natur urtheilen zu können, da ausserdem Fälle von Isomerie und Polymerie möglich sind, Verwechslung von Konstitutions- und Krystallisationswasser stattfinden kann u. s. w. Um mit Bestimmtheit über die Zusammensetzung und die Natur solcher Verbindungen urtheilen zu können fehlen gegenwärtig noch viele Daten. Es lässt sich dies am besten durch die Beschreibung der interessanten und genauer erforschten Verbindung $PNCl^2$ beweisen, die **Chlorphosphamid** oder Chlorphosphorstickstoff genannt wird. In geringer Menge entsteht dieselbe beim Ueberleiten von PCl^5-Dämpfen über erhitzten Salmiak, wobei natürlich: PCl^3, NH^3, Cl^2 und HCl in Reaktion treten. Man kann annehmen, dass die Bildung von $PNCl^2$ der einfachen Reaktion: $PCl^5 + NH^3 = 3HCl + PNCl^2$ entspricht; in Wirklichkeit ist sie aber komplizirter, wie sich aus den Eigenschaften des Produktes ergibt, in welchem das Chlor viel fester gebunden ist, als in PCl^5. Der entstehende Körper ist nämlich nicht nur nicht löslich in Wasser (wol aber in Alkohol und Aether), sondern er wird nicht einmal vom Wasser benetzt und kann mit Wasserdämpfen destillirt werden ohne sich im geringsten zu zersetzen. Er

Die eben angeführten Beziehungen finden eine Bestätigung durch die Entstehung der Metaphosphorsäure beim Erhitzen des mit Wasser angefeuchteten Nitrils PON. Dieses Nitril ist eine sehr beständige Verbindung, die beständiger als ihr Analogon das Stickoxydul NON ist.

Das nächste Analogon des Phosphors ist das **Arsen**, das sowol durch sein Aussehen, als auch durch den allgemeinen Charakter seiner Verbindungen schon an die Metalle erinnert. Das Hydrat seiner höchsten Oxydationsstufe, die Orthoarsensäure H^3AsO^4, ist ein Oxydationsmittel, das vielen anderen Körpern einen Theil seines Sauerstoffs abgibt, das aber trotzdem der Phosphorsäure sehr ähnlich ist. Die Vergleichung der Salze dieser beiden Säuren führte Mitscherlich zur Aufstellung des Isomorphismus [30]).

Das Arsen findet sich in der Natur nicht nur in Verbindungen mit Metallen, sondern auch im freien Zustande, sodann obgleich selten auch in Verbindung mit Schwefel, mit dem es zwei Minerale bildet — ein rothes, den Realgar As^2S^2, und ein gelbes, das Auripigment As^2S^3. Noch seltener kommt es in Form von Salzen der Arsensäure vor, z. B. als Kobalt- und Nickelblüthe — zwei Minerale, welche arsensaure Salze dieser Metalle darstellen und zugleich mit anderen Kobalterzen angetroffen werden. Auch in manchen Thonen (Ocker) trifft man Arsen, das in geringen Mengen auch in einigen Heilquellen aufgefunden worden ist. Im Allgemeinen tritt aber das Arsen in der Natur seltener auf, als der Phosphor. Zur Darstellung des Arsens benutzt man meistens den Arsenkies FeSAs, der beim Erhitzen unter Ausschluss der Luft

---

krystallisirt in farblosen Prismen, schmilzt bei 114°, siedet bei 250° (Gladstone, Wichelhaus) und bildet beim Erhitzen mit KHO Amidonitrilphosphorsäure und KCl. In Anbetracht der Einfachheit der Zusammensetzung und der Reaktionen dieses Körpers müsste man annehmen, dass seine Molekel sich durch die Formel PCl^2N ausdrücken liesse, die PON oder PCl^5 entspricht, in welchem Cl^3 durch N ersetzt ist, wie in $POCl^3$ zwei Chloratome durch Sauerstoff ersetzt sind. Trotzdem muss die Formel verdreifacht werden, denn aus der Dampfdichte dieses Körpers = 182 (H = 1 nach Gladstone, Wichelhaus) folgt, dass sein Molekulargewicht der Formel $P^3N^3Cl^6$ entspricht. Es liegt hier also dieselbe Polymerie (Verdreifachung) vor, wie bei den Nitrilen.

30) Es ist hier zu bemerken, dass das Arsen, trotzdem es dem Phosphor so ähnlich ist (besonders in seinen höheren Verbindungsformen RX^3 und RX^5) gleichzeitig auch Aehnlichkeit mit dem Schwefel zeigt und sogar Verbindungen bildet, die mit den entsprechenden Verbindungen dieses Elementes isomorph sind (namentlich Metallverbindungen vom Typus MAs, der MS entspricht). In der Natur kommen z. B. öfters Verbindungen vor, die Metalle, Arsen und Schwefel enthalten. Zuweilen wechselt die relative Menge an Arsen und Schwefel, so dass eine isomorphe Vermischung von Arsen- und Schwefelverbindungen angenommen werden muss. Eisen bildet ausser dem gewöhnlichen Eisenkiese (Schwefeleisen) FeS^2 und dem Arseneisen $FeAs^2$, noch den Arsenkies, der sowol Schwefel, als auch Arsen enthält und dessen Zusammensetzung derjenigen der beiden vorhergehenden analog ist: FeAsS oder FeS^2FeAs^2.

Arsendämpfe bildet, während FeS zurückbleibt. Auch durch Erhitzen von Arsenigsäureanhydrid mit Kohle erhält man Arsen, hierbei entwickelt sich Kohlenoxyd. Die Oxyde und auch andere Verbindungen des Arsens lassen sich überhaupt sehr leicht zu dem Metall reduziren. Beim Verdichten seiner Dämpfe erscheint das **Arsen** als ein **Metall** von stahlgrauer Farbe, das spröde und glänzend ist und ein blättriges Gefüge und das spezifische Gewicht 5,7 besitzt. Es ist undurchsichtig und bildet ohne vorher zu schmelzen gelbliche Dämpfe, welche beim Abkühlen rhomboëdrische Krystalle ausscheiden. Die Dichte des Arsendampfes ist 150 mal grösser als die des Wasserstoffs, d. h. die Arsenmolekel besteht ebenso wie die des Phosphors aus 4 Atomen, As^4. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt sich das Arsen sehr leicht zu weissem Arsenigsäureanhydrid As^2O^3, aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur verliert es an der Luft seinen Glanz, wird trübe und bedeckt sich mit der Schicht eines niederen Oxydes, das dem Anscheine nach ebenso flüchtig ist, wie das Arsenigsäureanhydrid und das wahrscheinlich den charakteristischen, knoblauchartigen Geruch bedingt, den die Dämpfe von Arsenverbindungen beim Erhitzen mit Kohle (z. B. vor dem Löthrohre in der Reduktionsflamme) zeigen, denn das Arsen selbst bildet Dämpfe, die keinen Geruch besitzen. Mit Chlor und Brom verbindet sich das Arsen leicht [31]); Salpetersäure oxydirt és, ebenso wie Königswasser, zu

31) Salzsäure löst das Arsenigsäureanhydrid in bedeutender Menge, was aller Wahrscheinlichkeit nach wol auf der Bildung von wenig beständigen Verbindungen beruht, in welchen das Arsenigsäureanhydrid die Rolle einer Base spielt. Es existirt sogar ein **Arsenoxychlorid** von der Zusammensetzung AsOCl. Man erhält es bei allmählichem Zusetzen von Arsenigsäureanhydrid zu siedendem Arsentrichlorid: $As^2O^3 + AsCl^3 = 3AsOCl$. Das Arsenoxychlorid ist eine durchsichtige Substanz, die an der Luft raucht und sich mit Wasser zu einer krystallinischen Masse von der Zusammensetzung $As^2(OH)^4Cl^2$ verbindet. Beim Erhitzen zersetzt es sich in Arsentrichlorid und ein neues Oxychlorid von komplizirterer Zusammensetzung: $As^6O^8Cl^2$. Die krystallinische Verbindung $As^2(HO)^4Cl^2$ entsteht auch beim Einwirken von wenig Wasser auf Arsentrichlorid. Diese Verbindungen sind den basischen Salzen des Wismuth- und Aluminiumoxyds analog. Ihre Existenz weist auf den im Vergleiche mit Phosphor mehr metallischen und basischen Charakter des Arsens hin, da das Phosphortrichlorid keine analoge Oxychloride bildet, während das **Arsentrichlorid** $AsCl^3$ in Vielem doch dem Phosphortrichloride ähnlich ist. Man erhält das Arsentrichlorid durch direktes Einwirken von Chlor auf Arsen und durch Destillation eines Gemisches von Kochsalz, Schwefelsäure und Arsenigsäureanhydrid. Letztere Methode weist bereits auf die basischen Eigenschaften von As^2O^3 hin. Das Arsentrichlorid ist eine farblose, ölige Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 2,20, die bei 130° siedet. An der Luft raucht sie wie andere Chloranhydride, doch wird sie durch Wasser viel langsamer und schwächer zersetzt, als das Phosphortrichlorid. Zur vollständigen Zersetzung des Arsentrichlorids in Salzsäure und Arsenigsäureanhydrid ist eine bedeutende Menge Wasser erforderlich. Es ist dies ein ausgezeichnetes Beispiel für den Uebergang von wahren Chlormetallen (Chloriden) zu wahren Chloranhydriden. Mit Chlor verbindet sich das Arsentrichlorid nicht, d. h.



Arsensäure, seiner höchsten Oxydationsstufe [32]). Wasserdämpfe werden, so viel bis jetzt bekannt ist, durch Arsen nicht zersetzt; auch mit Säuren, die nicht oxydirend wirken, wie z. B. Salzsäure, reagirt das Arsen sehr langsam.

Der **Arsenwasserstoff** AsH^3 ist in vielen Hinsichten dem Phosphor-

---

es bildet nicht die Verbindung $AsCl^5$, wie dies beim Phosphor der Fall ist. Das **Arsenbromid** $AsBr^3$ entsteht beim direkten Einwirken einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff CS^2 auf metallisches Arsen und stellt eine krystallinische Substanz vom spezifischen Gewicht 3,36 dar, die bei 20° schmilzt und bei 220° siedet. In ähnlicher Weise lässt sich auch das krystallinische **Arsentrijodid** AsJ^3 darstellen, dessen spezifisches Gewicht 4,39 beträgt. In Wasser löst es sich und wird beim Verdampfen desselben wieder im wasserfreien Zustande ausgeschieden, d. h. es wird durch Wasser nicht zersetzt und verhält sich folglich wie ein Metallsalz. Das **Arsentrifluorid** AsF^3 erhält man beim Erwärmen von Flussspath, Arsenigsäureanhydrid und Schwefelsäure als eine farblose, rauchende und sehr giftige Flüssigkeit, die bei 63° siedet und das spezifische Gewicht 2,73 besitzt. Durch Wasser wird es zersetzt, doch sind die Zersetzungsprodukte bis jetzt nicht näher erforscht. Höchst bemerkenswerth ist es, dass das Fluor auch Arsenpentafluorid bildet, welches übrigens noch nicht isolirt, sondern nur in Verbindung mit Kaliumfluorid erhalten worden ist. Diese Verbindung K^3AsF^8 entsteht in prismatischen Krystallen beim Auflösen von arsensaurem Kalium K^3AsO^4 in Flusssäure.

32) Die **Arsensäure** H^3AsO^4, die der Orthophosphorsäure entspricht, bildet sich bei der Oxydation von Arsenigsäureanhydrid mit Salpetersäure und beim Eindampfen der Lösung bis zum spezifischen Gewicht 2,2; beim Abkühlen scheiden sich dann Krystalle von der angegebenen Zusammensetzung aus. Dieses Hydrat H^3AsO^4 entspricht den normalen Salzen der Arsensäure. Löst man es aber in Wasser (wobei keine Erwärmung stattfindet) und kühlt die bereitete starke Lösung ab, so scheiden sich Krystalle aus, die mehr Wasser enthalten, und zwar: $(AsH^3O^4)^2H^2O$; das Krystallisationswasser dieser Krystalle scheidet sich sehr leicht schon bei 100° aus. Bei 120° erhält man Krystalle von der Zusammensetzung der Pyrophosphorsäure: $As^2H^4O^7$. In Wasser löst sich dieses Hydrat, $As^2H^4O^7$, unter Entwickelung von Wärme, wobei aber eine Lösung entsteht, die sich von der Lösung der gewöhnlichen Arsensäure nicht unterscheidet, so dass die selbstständige Existenz einer Pyroarsensäure nicht anerkannt werden kann. Auch das wahre Analogon der Metaphosphorsäure existirt nicht, obgleich beim Erhitzen der Arsensäure auf 200° $AsHO^3$ als eine perlmutterglänzende Masse erhalten wird, die in kaltem Wasser schwer löslich ist, mit warmem Wasser dagegen sich bedeutend erhitzt und eine Lösung von gewöhnlicher Orthoarsensäure bildet. Die Arsensäure bildet 3 Reihen von Salzen, die den drei Reihen der orthophosphorsauren Salze vollkommen analog sind. Das neutrale Salz K^3AsO^4 z. B. entsteht beim Zusammenschmelzen der anderen Kaliumsalze der Arsensäure mit Pottasche; es ist in Wasser löslich und krystallisirt in Nadeln, die kein Wasser enthalten. Das einfach arsensaure Salz K^2HAsO^4 erhält man in Lösung beim Zugiessen von Arsensäure zu einer Pottaschelösung so lange noch Kohlensäuregas entweicht; dieses Salz krystallisirt nicht und reagirt alkalisch, entspricht also dem gewöhnlichen phosphorsauren Natrium. Die Arsensäure selbst ist, wie gesagt, ein Oxydationsmittel; als solches wird sie in grossen Massen bei der Darstellung von Anilinfarben benutzt. Beim Einleiten von Schwefligsäuregas in eine Arsensäurelösung erhält man in der Lösung Schwefelsäure und Arsenigsäureanhydrid. In Wasser löst sich die Arsensäure sehr leicht; die Lösung reagirt stark sauer; beim Kochen mit Salzsäure entwickelt sie Chlor, was analog dem Verhalten der Selen-, Chrom-, Mangan- und einiger anderen höheren Metallsäuren ist.



wasserstoff ähnlich. Er bildet ein farbloses Gas, das sich bei —40° zu einer beweglichen Flüssigkeit verdichtet, einen knoblauchartigen Geruch besitzt, in Wasser wenig löslich und ausserordentlich giftig ist. Selbst geringe Mengen dieses Gases verursachen heftige Schmerzen, während irgend erhebliche Beimengungen desselben in der Luft sogar tödtlich sein können. Ebenso giftig sind auch die anderen Verbindungen des Arsens, ausser den unlöslichen Sulfiden und einigen Verbindungen der Arsensäure. Man erhält den Arsenwasserstoff durch Einwirken von Wasser auf eine Legirung von Arsen mit Natrium, das hierbei in Aetznatron übergeht, und durch Einwirken von Schwefelsäure [33]) auf eine Legirung von Arsen mit Zink: $Zn^3As^2 + 3H^2SO^4 = 2H^3As + 3ZnSO^4$. Beim Einwirken von Wasserstoff im Momente seines Entstehens aus Schwefelsäure werden die Sauerstoffverbindungen des Arsens sehr leicht reduzirt und das reduzirte Arsen verbindet sich mit dem Wasserstoff; wenn man daher in einen Wasserstoff-Entwickelungsapparat, der Zink und Schwefelsäure enthält, eine geringe Menge einer Sauerstoffverbindung des Arsens bringt, so mengt sich dem entweichenden Wasserstoff Arsenwasserstoff bei. Die geringste Menge von Arsenwasserstoff lässt sich aber entdecken, da derselbe beim Erhitzen sich leicht in metallisches Arsen und Wasserstoff zersetzt. Leitet man arsenwasserstoffhaltigen Wasserstoff durch ein zu schwachem Glühen erhitztes Glasrohr, so setzt sich das metallische Arsen in Form eines Spiegels hinter der Stelle des Rohres ab, die erhitzt wird. Diese Reaktion ist so empfindlich, dass mit Hilfe derselben die geringste Arsenmenge entdeckt werden kann; man benutzt sie daher bei gerichtlich-medizinischen Untersuchungen von Vergiftungsfällen. Auf diese Weise lässt sich im gewöhnlichen Zink, in Kupfer, in der gewöhnlichen Schwefel- und Salzsäure u. s. w. leicht ein Arsengehalt nachweisen. Selbstverständlich müssen bei Untersuchungen von Vergiftungsfällen, in dem dazu benutzten Apparate von Marsh vollkommen arsenfreies Zink und arsenfreie Schwefelsäure angewandt werden. Der im Rohre sich absetzende Arsenspiegel lässt sich durch Erhitzen im Wasserstoffstrome leicht weiter treiben, da das Arsen flüchtig ist, ein auf gleiche Weise ent-

---

Das **Arsensäureanhydrid** As^2O^5 erhält man beim Erhitzen des Arsensäurehydrats bis zu dunkler Rothgluth. Jedoch muss vorsichtig erhitzt werden, da bei heller Rothglühhitze As^2O^5 schon in Sauerstoff und Arsenigsäureanhydrid zerfällt. Das Arsensäureanhydrid ist eine amorphe Masse, die in Wasser fast unlöslich ist, aber aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und in das zerfliessliche Hydrat übergeht. Heisses Wasser bewirkt diesen Uebergang sehr leicht.

33) Bei der Bildung von AsH^3 werden 37 Tausend W. E. aufgenommen, während bei der Bildung von PH^3 18 Taus. W. E. (Ogier) und bei der von NH^3 27 Taus. W. E. entwickelt werden. Ein Amalgam, das 0,6% Natrium enthält, entwickelt mit einer starken As^2O^3-Lösung ein Gas, welches aus 86 Volumen AsH^3 und 14 Vol. H^2 besteht (Cavazzi).

stehender Antimonspiegel dagegen nicht. Man benutzt dies zur Unterscheidung des Arsenwasserstoffs von Antimonwasserstoff. Wenn Wasserstoff, der AsH^3 enthält, entzündet wird, so entsteht gleichfalls metallisches Arsen, da in der reduzirenden Wasserstoffflamme aller Sauerstoff, der zuströmt, sich nur mit dem Wasserstoff und nicht mit dem Arsen verbindet. Hält man daher in die brennende Wasserstoffflamme einen kalten Gegenstand, z. B. eine Porzellanscherbe, so setzt sich das Arsen an derselben als metallischer Beschlag ab [34]).

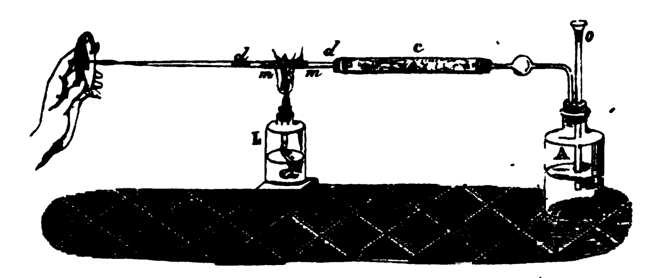


Fig. 133. Apparat von Marsh zur Entdeckung von Arsen, das zu diesem Zwecke in Arsenwasserstoff übergeführt wird. Wenn man in das Wasserstoffentwickelungsgefäss A, nachdem das Gas den Apparat schon längere Zeit durchstrichen, durch den Trichter *O* arsenige Säure giesst, so erkennt man das Auftreten von AsH^3 durch Erhitzen des zu einer Spitze ausgezogenen Rohres in *mm*, wo sich an der Stelle *d* der Arsenspiegel bildet. Entzündet man den entweichenden Wasserstoff und lenkt seine Flamme auf einen Porzellandeckel, so erhält man auch auf diesem Arsenflecke. C ist ein mit Chlorcalcium gefülltes Trockenrohr.

Die gewöhnlichste Verbindung des Arsens ist das feste, beim

34) Ob der Metallspiegel, der sich im erhitzten Glasrohre absetzt, von Arsen herrührt oder von irgend einem anderen Körper, der in der Wasserstoffflamme reduzirt wird, z. B. von Kohle oder Antimon, lässt sich leicht feststellen. Die Nothwendigkeit As von Sb zu unterscheiden kommt in der gerichtlich medizinischen Praxis ziemlich häufig vor, da Antimonpräparate öfters als Medikamente benutzt werden und das Antimon sich im Wasserstoffentwickelungsapparate ebenso, wie das Arsen verhält, so dass beim Ermitteln von Arsen eine Verwechselung mit Antimon leicht möglich ist. Am besten lässt sich der Arsenspiegel von dem ähnlichen Antimonspiegel mittelst einer Lösung von NaClO, die kein Chlor enthalten darf, unterscheiden, denn diese Lösung löst nur As, nicht aber Sb. Eine Lösung von unterchlorigsauren Natriums NaOCl erhält man leicht durch doppelte Umsetzung einer Sodalösung mit Chlorkalk. In derselben Weise wie NaOCl, nur langsamer, wirkt auch eine $KClO^3$-Lösung auf As ein. Ausführlicheres findet man in den Lehrbüchern der analytischen Chemie.

Der Arsenwasserstoff ist, ebenso wie der Phosphorwasserstoff, in Wasser nur wenig löslich; er besitzt keine alkalischen Eigenschaften, d. h. verbindet sich nicht mit Säuren, sondern wirkt reduzirend. Beim Einleiten von Arsenwasserstoff in eine Lösung von salpetersaurem Silber bildet sich ein schwarzbrauner Niederschlag von metallischem Silber, während das Arsen sich oxydirt. Beim Einwirken auf Kupfervitriol und ähnliche Metalle bildet Arsenwasserstoff zuweilen Arsenmetalle, d. h. er wirkt mit seinem Wasserstoff reduzirend auf das Metallsalz ein und wird selbst zu Arsen reduzirt. Schwefelsäure und selbst Salzsäure zersetzen AsH^3 bis zu Arsen, noch leichter wirkt $AsCl^3$ ein; mit PCl^3 entsteht aber PAs. Auch mit einer sauren Lösung von As^2O^3 bildet Arsenwasserstoff metallisches Arsen (Tivoli)..

Erhitzen sich verflüchtigende **Arsenigsäureanhydrid** As^2O^3, das den Anhydriden der phosphorigen und salpetrigen Säure entspricht. Dasselbe ist eine höchst giftige Substanz von süsslichem Geschmack, die allgemein unter dem Namen Arsenik oder **weisser Arsenik** bekannt ist. Bis jetzt ist kein entsprechendes Hydrat bekannt, obgleich das Anhydrid sich in Wasser löst, aber aus seinen erwärmten Lösungen scheiden sich unmittelbar nur Krystalle von Arsenigsäureanhydrid aus. In der Technik wird dasselbe hauptsächlich in der Färberei benutzt, sodann als ein Mittel zur Vergiftung von Mäusen, theilweise auch in der Medizin und endlich als Ausgangsmaterial zur Darstellung aller anderen Arsenverbindungen. Man gewinnt das Arsenigsäureanhydrid als Nebenprodukt beim Rösten von Kobalt- und anderen Erzen, die Arsen enthalten. Arsenkies wird zuweilen nur geröstet um Arsenigsäureanhydrid daraus zu gewinnen. Beim Erhitzen von Arsenmetallen an der Luft, d. h. beim Rösten derselben gehen Schwefel und Arsen in ihre Oxyde SO^2 und As^2O^3 über. Ersteres ist ein Gas, letzteres bei gewöhnlicher Temperatur ein fester Körper, der sich daher in den kälteren Theilen der Abzugsröhren als Anflug absetzt. Zur Verdichtung des Arsenigsäureanhydrids werden in den Abzugsröhren besondere Kondensationskammern (Giftfänge) angebracht. Beim Destilliren des in diesen Kammern aufgefangenen Arsenikmehls (Giftmehls) erhält man das As^2O^3 als eine glasige, nichtkrystallinische Masse, die eine der Modifikationen des Arsenigsäureanhydrides bildet, das auch im krystallinischen Zustande auftritt und zwar in zweierlei Formen. In Oktaëdern des regulären Systems erscheint es beim Sublimiren, d. h. dann, wenn es aus dem dampfförmigen Zustande [35]) schnell in den krystallinischen übergeht und beim Krystallisiren aus sauren Lösungen. Das spezifische Gewicht der Krystalle ist 3,7. In Prismen des rhombischen Systems erhält man das Arsenigsäureanhydrid gleichfalls beim Sublimiren, wenn die Krystalle sich an erwärmten Flächen absetzen und beim Krystallisiren aus alkalischen Lösungen [36]).

---

35) Die Dampfdichte des Arsenigsäureanhydrids beträgt nach den Bestimmungen von Mitscherlich 199 (H=1), entspricht also der Molekularformel As^4O^6. Es hängt dies wahrscheinlich damit zusammen, dass die Molekel des freien Arsens aus As^4 besteht. V. Meyer und Biltz haben übrigens gezeigt, dass bei Temperaturen von ungefähr 1700° die Dampfdichte des Arsens schon der Molekel As^2 und nicht As^4 entspricht, wie dies bei niederen Temperaturen der Fall ist.

36) Im amorphen Zustande erhält man das Arsenigsäureanhydrid durch andauerndes Erhitzen bis zu einer Temperatur, die der seiner Verdampfung nahe kommt, oder besser durch Erhitzen in einem zugeschmolzenem Rohre. Das Arsenigsäureanhydrid schmilzt dann zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nach dem Abkühlen eine durchsichtige, glasige Masse darstellt, die fast dasselbe (nur etwas geringere) spezifische Gewicht besitzt, wie das krystallinische Anhydrid. Beim Abkühlen unterliegt die glasige Masse einer Aenderung, wobei sie krystallisirt, undurchsichtig

Die Lösungen des Arsenigsäureanhydrids in Wasser besitzen einen deutlich süsslichen, metallischen Geschmack und eine **schwach saure Reaktion**. Ein Zusatz von Säuren oder Alkalien vergrössert die Löslichkeit, was darauf hinweist, dass das Arsenigsäureanhydrid sowol mit Säuren, als auch mit Alkalien Salze bilden kann. In Wirklichkeit bildet es auch Verbindungen mit Salzsäure und mit den Oxyden der Alkalimetalle [37]). Damit salpetersaures Silber auf eine Lösung von arseniger Säure einwirke, muss ein Theil derselben erst mit einem Alkali gesättigt werden, z. B. mit Ammoniak. Dann bildet sich ein gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silber Ag^3AsO^3, das in überschüssigem Ammoniak sich löst und wasserfrei ist. Aus der Zusammensetzung dieses Salzes folgt offenbar, das die arsenige Säure dreibasisch ist, dass sie sich also durch dieses Verhalten von der phosphorigen Säure unterscheidet, in welcher nur zwei Wasserstoffe durch Metalle ersetzbar sind [38]). Den schwach sauren Charakter des Arsenigsäureanhydrids

---

wird und ein porzellanartiges Aussehen annimmt. Sehr bemerkenswerth ist der folgende Unterschied zwischen dem glasigen und dem porzellanartigen Arsenigsäureanhydrid: löst man nämlich die glasige Modifikation in konzentrirter, heisser Salzsäure, so scheiden sich beim Abkühlen Krystalle des Anhydrids aus und zwar *unter Entwickelung von Licht* (das aber nur im Dunkeln zu sehen ist), indem die ganze Flüssigkeitsmasse während dieser Ausscheidung leuchtet. Dagegen findet beim Ausscheiden der Krystalle der porzellanartigen Modifikation kein Leuchten statt. Bemerkenswerth ist es auch, dass beim Zerstossen der glasigen Modifikation, wenn diese also einer Reihe von Schlägen oder Stössen ausgesetzt wird, eine Umwandlung in die porzellanartige Modifikation erfolgt. Die verschiedenen Modifikationen des Arsenigsäureanhydrids lassen sich aber bis jetzt noch durch keine bestimmten chemischen Merkmale charakterisiren und unterscheiden sie sich nur wenig in ihrem spezifischen Gewichte, so dass die Annahme, dass die beschriebenen Unterschiede auf irgend welchen isomeren Umwandlungen, d. h. Aenderungen der Lage der Atome in den Molekeln beruhen, wol nicht zulässig ist; wahrscheinlich werden diese Unterschiede nur durch eine verschiedene Vertheilung der Molekeln bedingt, so dass hier physikalische und nicht chemische Aenderungen vorliegen. Ein Theil des glasigen Anhydrids löst sich in 12 Theilen siedenden Wassers und bei gewöhnlicher Temperatur in 25 Theilen. Die porzellanartige Modifikation ist weniger löslich, ein Theil derselben erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 70 Theile Wasser zum Lösen.

37) Das Arsenigsäureanhydrid wird weder im trockenen Zustande, noch in Lösung durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, aber in Gegenwart von Alkalien absorbirt es Sauerstoff und lässt sich als ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel verwenden. Es wird dies wahrscheinlich dadurch bedingt, dass die Arsensäure viel energischer wirkt als die arsenige Säure und bei der Oxydation der letzteren in Gegenwart von Alkalien bildet sich eben Arsensäure. Durch viele Metalle, selbst durch Kupfer wird As^2O^3 bis zu As reduzirt.

38) Die schwachen Säureeigenschaften des Anhydrids As^2O^3 ergeben sich schon daraus, dass beim Zugiessen von starker Ammoniaklösung zu einer Lösung von As^2O^3 in wässrigem Ammoniak prismatische Krystalle von der Zusammensetzung des metaarsenigsauren Ammoniums NH^4AsO^2 ausgeschieden werden. Dieses Salz zerfliesst an der Luft und verliert alles Ammoniak. Das unlösliche Magnesiumsalz von der Zusammensetzung $Mg^3(AsO^3)^2$ bildet sich beim Vermischen einer ammo-

bestätigt auch die Bildung salzartiger Verbindungen mit Säuren. Am bemerkenswerthesten ist die hierher gehörende wasserfreie Verbindung, die der Schwefelsäure entspricht und die Zusammensetzung $As^2O^3SO^3$ besitzt.

Dieselbe bildet sich beim Rösten von Arsenkies in den Räumen, in welchen sich das Arsenigsäureanhydrid verdichtet, was um so auffallender ist, als hierbei SO^2 in SO^3 übergehen muss und zwar auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, der hier, wie es scheint, infolge des eigenartigen Charakters des Arsenigsäureanhydrids angezogen wird. Die Verbindung $As^2O^3SO^3$ erscheint in farblosen Tafeln, die sich beim Einwirken von Wasser und Feuchtigkeit zersetzen und Schwefelsäure und Arsenigsäureanhydrid bilden. Es sind Verbindungen von As^2O^3 mit 1, 2, 4, und 8 SO^3 bekannt.

Das andere Analogon des Phosphors ist das **Antimon** (Stibium) Sb = 120, das seinem Aussehen und den Eigenschaften seiner Verbindungen nach sich noch mehr und vollständiger, als das Arsen, den Metallen nähert [39]). Das Antimon selbst besitzt den Glanz und viele andere Merkmale der Metalle; sein Oxyd Sb^2O^3 hat das

---

niakalischen Lösung von Arsenigsäureanhydrid mit der gleichfalls ammoniakalischen Lösung eines Magnesiumsalzes. Es ist in Ammoniak unlöslich, löst sich aber in einem Ueberschuss von Säure. Dasselbe Salz entsteht auch beim Einwirken von arseniger Säure auf Magnesiumhydroxyd. Daher wird bei Arsenvergiftungen als eines der ersten Gegengifte Magnesia gegeben. In der Färberei werden arsenigsaure **Kupfersalze** benutzt, welche sich durch ihre Unlöslichkeit in Wasser und ihre schöne, intensiv grüne Farbe auszeichnen, zugleich aber auch sehr giftig sind, und zwar desswegen, weil eine solche Farbe, wenn sie z. B. auf Tapeten oder Zeuge aufgetragen ist, sich leicht loslöst und ausserdem arsenhaltige Ausdünstungen gibt. Beim Vermischen von Kupferoxydsalzen CuX^2 mit alkalischen Lösungen von Arsenigsäureanhydrid erhält man einen grünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupfer, das unter dem Namen *Scheele'sches Grün* bekannt ist. Die Zusammensetzung desselben ist wahrscheinlich $CuHAsO^3$. In Ammoniak gibt dasselbe eine farblose Lösung, welche arsensaures Kupferoxydul enthält; hierbei wird folglich das Kupferoxyd reduzirt und das Arsen oxydirt. Häufiger als das Scheele'sche Grün war namentlich früher das *Schweinfurter oder Wiener Grün* in Gebrauch, das gleichfalls ein in Wasser unlösliches dem Scheele'schen Grün sehr ähnlichs grünes Kupferoxydsalz ist, jedoch von einer andere Farbennüance. Man erhält es durch Vermischen siedender Lösungen von arseniger Säure und essigsaurem Kupfer. Mit **Eisenhydroxyd** bildet die arsenige Säure eine dem phosphorsauren Eisen ähnliche, unlösliche Verbindung; daher wird frisch gefälltes **Eisenhydroxyd** *als Gegengift bei Arsenvergiftungen* benutzt. Um so bemerkenswerther ist es, dass die Bewohner einiger Gebirgsgegenden sich an den Genuss von Arsen gewöhnen, da der regelmässige innerliche Gebrauch desselben das Bergsteigen erleichtern soll. Auch in der Medizin wird das Arsenigsäureanhydrid, sowie einige seiner Salze benutzt, aber selbstverständlich nur in geringen Dosen. Innerlich eingenommen geht das Arsen in das Blut über und wird hauptsächlich im Harn ausgeschieden, in welchem es auch nach geraumer Zeit nach der Einnahme entdekt werden kann, wenn die eingenommene Dosis so gering war, dass keine Entzündungs-Erscheinungen eintreten, welche die unmittelbare Todesursache bei Vergiftungen durch Arsen, als auch durch ähnliche Mineralgifte sind.

39) Dieses Atomgewicht ist von Cooke festgestellt worden.

erdige Aussehen des Hammerschlages oder des Kalkes, mit den deutlichen Eigenschaften einer Base, entspricht aber den Anhydriden der phosphorigen und salpetrigen Säure und bildet ebenso wie diese salzartige Verbindungen mit Basen. Gleichzeitig weist aber das Antimon in den meisten seiner Verbindungen eine vollständige Analogie mit Phosphor und Arsen auf. Seine Verbindungen gehören den Typen SbX^3 und SbX^5 an. In der Natur kommt das Antimon hauptsächlich als Schwefelantimon Sb^2S^3 vor, das zuweilen in grossen Massen in Gebirgsadern angetroffen wird und in der Mineralogie unter dem Namen **Antimonglanz** oder Grauspiessglanzerz und im Handel als *Antimonium crudum* bekannt ist. Ausserdem ersetzt das Antimon in einigen Mineralien zum Theil oder vollständig das Arsen, z. B. im Rothgültigerz, das eine Verbindung von Schwefelantimon und Schwefelarsen mit Schwefelsilber ist. Jedenfalls ist aber das Antimon ein ziemlich seltenes Metall, dass nur in wenigen Gegenden gefunden wird. Man gewinnt es technisch hauptsächlich zu Legirungen mit Blei und Zinn, die zur Anfertigung von Buchdruckerlettern benutzt werden; einige Antimonverbindungen gehören zu den gewöhnlichsten medizinischen Mitteln, unter welchen das Antimonpentasuflid Sb^2S^5 (Goldschwefel, Sulfur auratum Antimonii) und der Brechweinstein, der die Zusammensetzung $C^4H^4K(SbO)O^6$ besitzt, die wichtigsten sind. Selbst das natürlich vorkommende Schwefelantimon wird in der Thierheilkunde öfters in bedeutender Menge als ein Abführungsmittel für Pferde und Hunde angewandt. Die Gewinnung des metallischen Antimons aus dem Antimonglanze Sb^2S^3 (Antimontrisuflid) geschieht durch Rösten, wobei der Schwefel ausbrennt und das Antimon sich zu Sb^2O^3 oxydirt. Dieses Oxyd wird dann mit Kohle geglüht und das Antimon im **metallischen Zustande** ausgeschmolzen. Im Laboratorium führt man die Reduktion im Kleinen durch Zusammenschmelzen von Schwefelantimon mit Eisen aus, das den Schwefel entzieht [40]).

Das metallische Antimon ist ein weisses, stark glänzendes Metall, das an der Luft unverändert bleibt, da es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydirt. Es krystallisirt in Rhomboëdern

---

40) Ein reineres Antimon erhält man, wenn das beim Einwirken von Salpetersäure auf käufliches Antimon entstehende Oxyd mit Kohle geglüht wird. Beim Einwirken der Säure entsteht nämlich in Wasser kaum lösliches Antimonoxyd Sb^2O^3, während dem Antimon fast immer beigemengtes Arsen hierbei in lösliche arsenige oder Arsensäure übergeht, welche in Lösung bleibt. Um vollkommen reines Antimon zu erhalten muss man Brechweinstein mit etwas Salpeter erhitzen, wobei die Reduktion sehr leicht erfolgt. Da die Gewinnung von Antimon keine Schwierigkeiten bietet, so war dieses Metall auch den Alchemisten schon im XV-ten Jahrhundert bekannt. In der Natur kommt das metallische Antimon nur selten vor. Aus einer Lösung von Sb^2S^3 in Na^2S wird in Gegenwart von NaCl beim Einwirken des galvanischen Stromes sehr reines Antimon gefällt.

und zeigt stets eine deutlich krystallinische Struktur, wodurch es ein ganz anderes Aussehen erhält, als alle anderen im Vorhergehenden beschriebenen Metalle. Am meisten nähert sich ihm in dieser Beziehung noch das Tellur. Das Antimon ist so spröde, das es sich sehr leicht zu Pulver zerstossen lässt; sein spezifisches Gewicht ist 6,7. Es schmilzt bei 432°, verflüchtigt sich aber erst bei heller Rothgluth. Beim Erhitzen an der Luft, z. B. vor dem Löthrohr, verbrennt es und bildet weisse, geruchlose Dämpfe, die aus Sb^2O^3 bestehen. Dieses Oxyd wird gewöhnlich **Antimonoxyd** genannt, obgleich es mit demselben Rechte auch Antimonigsäureanhydrid genannt werden könnte. Erstere Bezeichnung ergibt sich in Anbetracht dessen, dass in den meisten Fällen Verbindungen von Sb^2O^3 mit Säuren benutzt werden, ebenso leicht entstehen aber auch Verbindungen mit Alkalien.

Das Antimonoxyd krystallisirt ebenso wie das Arsenigsäureanhydrid entweder in regulären Oktaëdern oder in rhombischen Prismen; es besitzt das spezifische Gewicht 5,56. Beim Erhitzen an der Luft wird es gelb, schmilzt und oxydirt sich dann zu dem Oxyde Sb^2O^4. Sowol in Wasser, als auch in Salpetersäure ist das Antimonoxyd unlöslich, es löst sich jedoch leicht in starker Salzsäure und in Alkalilauge, desgleichen auch in Weinsäure oder in Lösungen von saurem weinsaurem Kalium; in letzterem Falle bildet sich Brechweinstein. Aus seinen Lösungen in Alkalien und in Säuren scheidet sich das Antimonoxyd beim Einwirken von Säuren auf erstere und von Alkalien auf letztere im wasserfreien Zustande, nicht als Hydrat, aus. In der Natur kommt das Antimonoxyd nur selten vor. Als Base bildet es Salze vom Typus SbOX (gleichsam basische Salze $= SbX^3Sb^2O^3$) und fast nie vom Typus SbX^3. In den Antimonoxydsalzen SbOX ist die Gruppe SbO einbasisch, wie Kalium oder Silber. Das Oxyd selbst ist $(SbO)^2O$, das Hydrat SbO(OH) u. s. w. Der Brechweinstein ist ein Salz, in welchem ein Wasserstoff der Weinsäure durch Kalium, der andere durch den Rest SbO des Antimonoxyds ersetzt ist. Aus seinen Salzen wird das Antimonoxyd durch andere Basen leicht ausgeschieden, aber in Gegenwart von Weinsäure findet die Ausscheidung nicht statt, da hierbei das lösliche Doppelsalz der Weinsäure — der Brechweinstein entsteht [41]).

41) Da das Antimonoxyd dem Typus SbX^3 entspricht, so können natürlich Verbindungen existiren, in welchen das Antimon drei Wasserstoffatome ersetzen wird. Solche Verbindungen sind theilweise erhalten worden, doch werden sie durch Wasser sehr leicht in Körper übergeführt, deren Zusammensetzung den gewöhnlichen Formeln der Antimonverbindungen entspricht. So z. B. verliert der Brechweinstein $C^4H^4(SbO)KO^6$ beim Erhitzen Wasser und bildet $C^4H^2SbKO^6$, d. h. Weinsäure $C^4H^6O^6$ in der 1 Wasserstoffatom durch Kalium und 3 durch Antimon ersetzt sind. Beim Einwirken von Wasser geht diese Verbindung jedoch wieder in Brechweinstein über.

Bei der Oxydation von metallischem Antimon oder Antimonoxyd durch überschüssige Salpetersäure und darauf folgendem vorsichtigen Eindampfen der entstandenen Masse erhält man **Metaantimonsäure** $SbHO^3$. Das entsprechende Kaliumsalz $2SbKO^35H^2O$ entsteht beim Erhitzen von metallischem Antimon mit der vierfachen Gewichtsmenge Salpeter und Auswaschen der entstandenen Masse mit kaltem Wasser. Dieses Kaliumsalz löst sich nur wenig in Wasser (in 50 Th.), noch weniger löslich ist das Natriumsalz. Es existirt augenscheinlich auch die Orthosäure SbH^3O^4, die sich beim Einwirken von Wasser auf Antimonpentachlorid bildet, aber dieselbe ist sehr unbeständig, wie auch das Antimonpentachlorid $SbCl^5$ selbst, das leicht Cl^2 abgibt und in das feste Antimontrichlorid $SbCl^3$ übergeht, welches durch Wasser zersetzt wird, wobei in Wasser wenig lösliche Antimonoxychloride entstehen, z. B. SbOCl. Beim Erhitzen verliert $SbHO^3$ in beginnender Rothglühhitze Wasser und geht in das gelbe Anhydrid Sb^2O^5 über, dessen spezifisches Gewicht 6,5 ist [42]).

Eine analoge Verbindung ist auch das **intermediäre Antimonoxyd**, das beim Erhitzen von Antimonoxyd entsteht; seine Zusammensetzung ist SbO^2 oder Sb^2O^4. Dieses Antimontetroxyd lässt sich als Orthoantimonsäure $SbO(HO)^3$ betrachten, in welcher drei Wasserstoffe durch Antimon in dem Zustande ersetzt sind, in welchem sich dieses im Antimonoxyd befindet, also: $SbO(SbO^3) = Sb^2O^4$. Diese Annahme erklärt die Existenz dieses beständigsten der Antimonoxyde, das auch beim Erhitzen von Antimonsäure entsteht, welche hierbei Wasser und Sauerstoff verliert. Das intermediäre Antimonoxyd Sb^2O^4 (Antimontetroxyd) bildet ein weisses, unschmelzbares Pulver, vom spezifischen Gewicht 6,7; in Wasser ist es etwas löslich und bildet eine Lösung, welche Lackmus röthet.

42) Der **Antimonwasserstoff** SbH^3 ist sowol seiner Bildung, als auch seinen Eigenschaften nach dem Arsenwasserstoff sehr ähnlich; verflüssigt siedet er bei—65° und erstarrt bei—92°. Die Verbindungen des Antimons mit den Halogenen unterscheiden sich dagegen in Vielem von den entsprechenden Arsenverbindungen. Beim Durchleiten von Chlor über im Ueberschuss genommenes gepulvertes Antimon entsteht **Antimontrichlorid** $SbCl^3$ und bei überschüssigem Chlor—Antimonpentachlorid $SbCl^5$. Ersteres ist eine krystallinische Substanz, die bei 72° schmilzt und bei 230° destillirt; letzteres, $SbCl^5$, dagegen eine gelbliche Flüssigkeit, die beim Erwärmen in Chlor und Antimontrichlorid zerfällt. Schon bei 140° beginnt eine reichliche Ausscheidung von Chlor, das auch Dämpfe von Antimontrichlorid mitreisst; bei 200° ist die Zersetzung vollständig und es destillirt dann reines Antimontrichlorid über. Dieser Eigenschaft wegen wird das Antimonpentachlorid in vielen Fällen als Chlorüberträger benutzt; das hierbei zurückbleibende Antimontrichlorid kann von Neuem Chlor absorbiren. Daher reagiren viele Körper, welche mit gasförmigem Chlor direkt nicht in Reaktion treten, mit Antimonpentachlorid und in Gegenwart einer geringen Menge von $SbCl^5$ wirkt Chlor in derselben Weise, wie Sauerstoff in Gegenwart von Stickoxyd, wobei bekanntlich selbst solche Körper oxydirt werden, auf welche freier Sauerstoff nicht einwirkt. Schwefelkohlenstoff z. B. wird bei niederen Temperaturen durch Chlor nicht verändert, — denn die Einwirkung findet nur bei hoher Temperatur statt, — während in Gegenwart von Antimonpentachlorid die Umwandlung in Chlorkohlenstoff schon bei niederen Temperaturen erfolgt. Das Antimontrichlorid und das Pentachlorid besitzen den Charakter von Chloranhydriden: sie rauchen an der Luft, ziehen Feuchtigkeit an und werden durch Wasser

Das schwerste Analogon des Stickstoffs und Phosphors ist das **Wismuth** Bi = 208. Wie in den anderen Gruppen nehmen auch hier die basischen, metallischen Eigenschaften zugleich mit dem grösser werdenden Atomgewichte zu. Das Wismuth bildet schon keine Wasserstoffverbindung mehr; Bi^2O^5 ist ein sehr schwaches Säureoxyd, Bi^2O^3 bereits eine Base und das Wismuth selbst ein vollständiges Metall. Um die anderen Eigenschaften des Wismuths zu verstehen, muss in Betracht gezogen werden, dass dasselbe in der 11-ten Reihe den ihren Atomgewichten nach nahe stehenden Elementen Hg, Tl, Pb folgt und daher diesen und besonders dem am nächsten kommenden Blei ähnlich ist. Obgleich PbO und PbO^2 eine andere Zusammensetzung haben als Bi^2O^3 und Bi^2O^5, so tritt dennoch in Vielem, selbst in dem Aussehen und besonders in den entsprechenden Verbindungen eine grosse Aehnlichkeit hervor. Die niederen Oxyde des Bleies und Wismuths sind Basen, die höheren schwache Säuren, die leicht Sauerstoff ausscheiden. Der Form nach muss jedoch Bi^2O^3 eine schwächere Base sein, als PbO. Beide Oxyde bilden leicht basische Salze.

---

zu antimoniger, respektive Antimonsäure zersetzt. Doch das Antimontrichlorid scheidet beim Einwirken von Wasser zunächst nicht alles Chlor in Form von Chlorwasserstoff aus, was sich daraus erklärt, dass das Antimonigsäureanhydrid gleichzeitig eine Base ist und daher auch mit Säuren reagiren kann. Sogar Schwefelantimon gibt, wenn es in einem Ueberschuss von konzentrirter Salzsäure gelöst wird (wobei H^2S entweicht), eine Lösung von Antimontrichlorid, aus welcher durch vorsichtiges Erhitzen selbst wasserfreies Antimontrichlorid erhalten werden kann. Nur durch einen Ueberschuss von Wasser wird das Antimontrichlorid vollständig zersetzt, aber nur bis zur Bildung von Algarothpulver, d. h. von Antimonoxychloriden. Zunächst entsteht beim Einwirken von Wasser das **Antimonoxychlorid** SbOCl, d. h. ein Salz, das dem Antimonoxyd als Base entspricht. Löst man Antimonoxyd oder Antimonchlorid in überschüssiger Salzsäure und verdünnt dann die Lösung mit viel Wasser, so fällt gleichfalls Algarothpulver aus. Je nach der relativen Menge des einwirkenden Wassers wechselt die Zusammensetzung dieses Pulvers in den Grenzen von SbOCl und $Sb^4O^5Cl^2$. Die der letzteren Formel entsprechende Verbindung ist gleichsam das basische Salz der ersteren SbOCl, denn $Sb^4O^5Cl^2$ ist $= 2(SbOCl)Sb^2O^3$.

Mit Brom und Jod bildet das Antimon ebensolche Verbindungen, wie mit Chlor. Antimontribromid $SbBr^3$ krystallisirt in farblosen Prismen, schmilzt bei 94° und siedet bei 270°. SbJ^3 bildet rothe Krystalle vom spezifischen Gewicht 5,0. Antimontrifluorid SbF^3 erhält man beim Einwirken von Flusssäure auf Antimonoxyd, während bei der gleichen Behandlung von Antimonsäure Antimonpentafluorid SbF^5 entsteht. Letzteres bildet mit den Fuoriden der Alkalimetalle leicht lösliche Doppelsalze.

De-Haën erhielt (1887) die sehr beständigen, löslichen Doppelsalze: SbF^3KCl (von welchem 51 Th. sich in 100 Th. Wasser lösen), $SbF^3K^2SO^4$ und ähnliche, welche als ausgezeichnet krystallisirende Salze des Antimonoxyds, seinem Vorschlage nach, in der Technik Verwendung finden könnten.

Engel erhielt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine bei 0° gesättigte Lösung von $SbCl^3$ die Verbindung $HCl2SbCl^32H^2O$ und bei der gleichen Behandlung von $SbCl^5$ die Verbindung $SbCl^55HCl10H^2O$. Eine ähnliche Verbindung bildet auch $BiCl^3$.

Aus dem Gesagten ergeben sich fast alle übrigen Verbindungen des Wismuths. Das **Wismuth** bildet also Verbindungen der beiden Typen BiX^3 und BiX^5, welche vollkommen an die beiden Formen erinnern, die wir bereits beim Blei betrachtet haben [43]. Wie beim Blei die Form PbX^2 die basische und beständige ist, die gewöhnlich leicht entsteht und schwer in die höheren und niederen Formen übergeht, welche unbeständig sind, ebenso ist auch beim Wismuth die Verbindungsform BiX^3 die gewöhnliche und basische. Zu dieser beständigen Form BiX^3 verhält sich die höhere Verbindungsform BiX^5 in Wirklichkeit ebenso, wie das Bleidioxyd zum Bleioxyde [44]. Auch die Darstellung der Wismuthsäure durch Einwirken von Chlor auf in Wasser suspendirtes Wismuthoxyd ist genau dieselbe wie die des PbO^2 aus PbO. Wie PbO^2 ist auch die Wismuthsäure ein Oxydationsmittel und selbst der Säurecharakter ist in der Wismuthsäure nur wenig entwickelter, als in dem Bleidioxyde. Wie beim Blei, so entstehen auch beim Wismuth leicht intermediäre Verbindungen (analog der Mennige), in welchen das Wismuth als niederes Oxyd die Rolle der Base spielt, die mit der Säure verbunden ist, welche das Wismuth als höheres Oxyd bildet. Diese Aehnlichkeit zwischen den beiden benachbarten Elementen verschiedener Gruppen, Pb = 206 und Bi = 208, erklärt viele chemische Daten und bringt ausserdem die Natürlichkeit des periodischen Systems der Elemente zum Ausdruck.

Das **Wismuth** kommt **in der Natur** nur in einigen Gegenden und in geringen Mengen vor, am öftesten gediegen, seltener als Oxyd oder als Schwefelverbindung mit anderen Schwefelmetallen. Aus seinen Erzen gewinnt man das Wismuth durch einfaches Ausschmelzen in Oefen, wie sie die beigegebene *Figur 134* zeigt. In

43) Bei der Reduktion von Wismuthoxydverbindungen durch starke Reduktionsmittel erhält man sehr leicht metallisches Wismuth, während beim Einwirken schwächerer Reduktionsmittel, z. B. von Zinnoxydulsalzen, Wismuthsuboxyd BiO, eine Verbindung vom Typus BiX^2, als ein schwarzes krystallinisches Pulver erhalten wird, das durch Säuren in Metall und in Lösung gehendes Oxyd zersetzt wird.

44) Dem Typus BiX^5 entsprechen: Wismuthpentoxyd Bi^2O^5, sein Metahydrat $Bi^2O^5H^2O$ oder $BiHO^3$, das Wismuthsäure genannt wird, und das Pyrohydrat $Bi^2H^4O^7$. **Wismuthpentoxyd** erhält man durch längeres Einleiten von Chlor in siedende Kalilauge (vom spez. Gewicht 1,38), in welcher Wismuthoxydpulver suspendirt ist; der Niederschlag wird zunächst mit Wasser, dann mit siedender Salpetersäure (aber nicht zu lange, da das Hydrat sich sonst zersetzt) und wieder mit Wasser ausgewaschen, worauf das zurückbleibende grellrothe Pulver des Hydrats $BiHO^3$ bei 125° getrocknet wird. Bei längerem Einwirken von Salpetersäure auf Bi^2O^5 entsteht $Bi^2O^4H^2O$, das sich in feuchter Luft zersetzt und in Bi^2O^3 übergeht. Das spezifische Gewicht von Bi^2O^5 ist 5,10 von $Bi^2H^4O^7$—5,60 und von $BiHO^3$—5,75 **Pyrowismuthsäure** $Bi^2H^4O^7$ bildet ein braunes Pulver, das einen Theil seines Wassers schon bei 150° verliert und beim weiteren Erhitzen sich unter Ausscheidung von Wasser und Sauerstoff zersetzt. Es entsteht auch beim Einwirken von überschüssigem Cyankalium auf eine Lösung von salpetersaurem Wismuth.

dem Ofen befindet sich eine schräg eingestellte eiserne Retorte, in deren oberes Ende *d* das Erz eingeführt wird, während das schmelzende Metall unten abfliesst. Zur Reinigung wird das Wismuth dann noch umgeschmolzen. Vollkommen reines Wismuth erhält man, wenn man das Metall in Salpetersäure löst, das entstehende Salz durch Wasser zersetzt und den Niederschlag durch Erhitzen mit Kohle reduzirt. Das Wismuth ist ein Metall, das aus dem geschmolzenen Zustande ausgezeichnet krystallisirt; sein spezifisches Gewicht ist 9,8, es schmilzt bei 268°. Lässt man in einem Tiegel geschmolzenes Wismuth langsam erkalten, zerschlägt dann die erstarrte Kruste und giesst das noch flüssige Metall ab, so erhält man an den Wänden schöne rhomboëdrische Wismuthkrystalle. Das Wismuth ist spröde und wenig dehnbar und hämmerbar; es besitzt nur eine geringe Härte; seine Bruchflächen zeigen eine graue Färbung mit röthlichem Schimmer. In Weissglühhitze verflüchtigt es sich und oxydirt sich leicht. In vielen seiner Eigenschaften erinnert es an Antimon und Blei. Beim Erhitzen des Metalls an der Luft, sowie auch beim Erhitzen von salpetersauren Salzen des Wismuths entsteht das Oxyd Bi^2O^3, als ein gelbes Pulver, das in der Hitze schmilzt und an Massicot erinnert. Setzt man zu der Lösung eines Wismuthoxydsalzes Kalilauge im Ueberschusse zu, so scheidet sich ein weisser Niederschlag des Hydrats BiO(OH) aus, das beim Kochen mit Kalilauge Wasser verliert und in das wasserfreie Oxyd übergeht. Wie das Hydrat, so löst sich auch das Oxyd selbst leicht in Säuren zu Wismuthoxydsalzen auf.

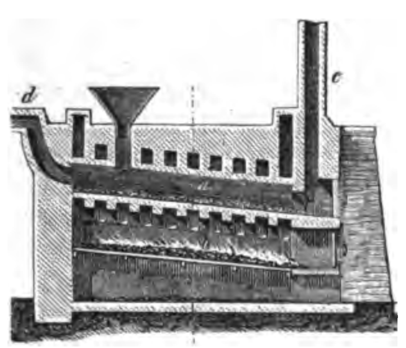


Fig. 184. Schmelzofen zur Gewinnung des Wismuths aus seinen Erzen.

Wismuthoxyd, Bi^2O^3, ist eine schwache, wenig energische Base. Das normale Hydrat dieses Oxyds $Bi(OH)^3$ bildet durch Verlust von Wasser das Metahydrat BiO(OH); beiden Hydraten entsprechen salzartige Körper von der Zusammensetzung BiX^3 und BiOX. Die Form BiOX ist die des basischen Salzes, denn $3ROX = RX^3 + R^2O^3$. In der Form BiX^3 ist das Wismuth dreibasisch. Lösungen von Wismuthoxydsalzen geben mit Phosphorsäure direkt einen Niederschlag von der Zusammensetzung $BiPO^4$. Andererseits ist in den Verbindungsformen BiOX und $Bi(OH)^2X$ mit X die einbasische und folglich dem Wasserstoff äquivalente Gruppe BiO oder BiH^2O^2 verbunden. Nach dem Typus BiOX sind viele Wismuthsalze zusammengesetzt, z. B. das kohlensaure Wismuth $(BiO)^2CO^3$, das den anderen Salzen der Kohlensäure M^2CO^3 entspricht. Das-

selbe scheidet sich als ein weisser Niederschlag beim Vermischen der Lösung eines Wismuthsalzes mit Soda aus [45]). Der zusammengesetzte Rest BiO ist natürlich nicht irgend eine besondere Gruppirung, wie früher in Bezug auf zusammengesetzte Radikale angenommen wurde, sondern einfach nur die Form, in welcher man sich die Zusammensetzung dieses Oxyds in Beziehung auf die Verbindungen anderer Oxyde vorstellt.

Das Wismuth bildet entsprechend seiner Werthigkeit drei **salpetersaure Salze**. Beim Auflösen von metallischem Wismuth oder Wismuthoxyd in Salpetersäure erhält man eine farblose und durchsichtige Lösung, aus der sich grosse, durchsichtige Krystalle von der Zusammensetzung $Bi(NO^3)^3 5H^2O$ ausscheiden. Beim Erwärmen auf 80° schmelzen diese Krystalle in ihrem Krystallisationswasser, wobei sie schon einen Theil der Salpetersäure zugleich mit Wasser verlieren und in ein Salz übergehen, dessen empirische Zusammensetzung $Bi^2N^2H^2O^9$ ist und das sich auf 150° erwärmen lässt, ohne sich zu verändern. Wird das erstgenannte Salz auf den Typus BiX^3 bezogen, so gehört dieses zum Typus BiOX, da es auf je Wismuthatom einen Salpetersäure-Rest NO^3 enthält und seine Zusammensetzung sich als $Bi(OH)^2NO^3 + BiO(NO^3)$ ausdrücken lässt. Beim Lösen in Wasser werden die farblosen Krystalle des Salzes $Bi(NO^3)^3 5H^2O$ durch das **Wasser zersetzt**. Wenn aber dem Wasser Salpetersäure zugesetzt wird, so tritt die Zersetzung nicht ein, das Salz bleibt in Lösung und die Bildung des sogenannten basischen Salzes unterbleibt. Das Wasser wirkt hier also wie ein Alkali, d. h. die basischen Eigenschaften des Wismuthoxyds sind so schwach, das selbst Wasser, dessen alkalische Eigenschaften jedenfalls sehr wenig entwickelt sind, dem Salze einen Theil der Säure entziehen kann. Es ist dies eine der schlagendsten und schon längst beobachteten Thatsachen, welche als eine Bestätigung der Einwirkung des Wassers auf Salze erscheint und auf welche bereits auf Seite 469 und auch an anderen Stellen hingewiesen wurde. Folgende Gleichung bringt diese Einwirkung des Wassers zum Ausdruck: $BiX^3 + 2H^2O = Bi(OH)^2X + 2XH$. Das Salz vom Typus BiX^3 wird durch überschüssiges Wasser zersetzt, indem ein Salz vom Typus $Bi(OH)^2X$ entsteht. Wird aber die Menge der Säure HX vergrössert, so bildet sich von Neuem das Salz BiX^3, das sich dann löst. Die Menge des Wismuthsalzes BiOX, welche in Gegenwart einer bestimmten Menge der zugesetzten Säure in Lösung geht, hängt zweifellos von dem relativen Wassergehalte ab (Muir). Eine Lösung, die bei geringem Wassergehalte noch vollkommen durchsichtig ist, trübt sich beim Verdünnen, indem das Salz vom Typus BiOX ausgeschieden wird.

---

45) Das basische kohlensaure Wismuth wird als Schminke benutzt (Veloutine)

Der weisse flockige Niederschlag $Bi(OH)^2NO^3$, der sich beim Vermischen des neutralen Salzes $Bi(NO^3)^3$ mit 5 Theilen Wasser oder überhaupt mit nur wenig Wasser bildet, wird in der Medizin unter dem Namen Magisterium bismuthi angewandt [46].

Das metallische Wismuth wird zum Löthen und zur Darstellung von leichtflüssigen Legirungen benutzt. Ein Zusatz von Wismuth verleiht vielen Metallen eine bedeutende Härte und erniedrigt gewöhnlich die Schmelztemperatur sehr bedeutend. Die Wood'sche Legirung z. B., die aus 1 Theil Kadmium, 1 Th. Zinn, 2 Th. Blei und 4 Th. Wismuth besteht, schmilzt bei ungefähr 60°. Ueberhaupt schmelzen viele Legirungen, die Bi, Sn, Pb, Sb enthalten noch vor oder ungefähr bei der Siedetemperatur des Wassers [47].

Analog dem, wie in der II-ten Gruppe, ausser den Elementen der unpaaren Reihen Zn, Cd und Hg, in den paaren Reihen Ca, Sr, Ba stehen und wie in der IV-ten Gruppe, ausser Si, Ge, Sn, Pb die

---

46) Bei überschüssigem Wasser scheidet sich noch mehr Säure aus und man erhält noch basischere Salze. Als Endprodukt, auf welches Wasser nicht weiter einzuwirken scheint, erhält man eine Verbindung von der Zusammensetzung $BiO(NO^3)$ $BiO(OH)$. Dieses Salz, das die Grenze der Zersetzung bildet, weist offenbar darauf hin, dass die salzartigen Verbindungen des Wismuthoxyds nach dem Typus Bi^2X^6 und nicht BiX^3 zusammengesetzt sind. Wenn das oben beim Blei angeführte Beispiel in Betracht gezogen wird, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die Wismuthverbindungen einer noch mehr polymerisirten Form als Bi^2X^6 entsprechen. Führt man auf diese letztere alle Wismuthoxydverbindungen zurück, so erhält man die folgenden Formeln für die salpetersauren Wismuthsalze: neutrales Salz $Bi^2(NO^3)^6$, erstes basisches Salz $Bi^2O(OH)^2(NO^3)^2$, Magisterium Bismuthi $Bi^2(OH)^4(NO^3)^2$ und die Grenzverbindung $Bi^2O^2(OH)(NO^3)$.

Im salpetersauren Wismuth offenbart sich der Charakter, den das Wismuthoxyd in seinen Verbindungen besitzt, denn **Wismuthchlorid** $BiCl^3$ z. B., das sich beim Erhitzen von Wismuth in Chlor und auch beim Auflösen in Königswasser und darauf folgendem Destilliren unter Ausschluss von Luft bildet, zersetzt sich gleichfalls mit Wasser und bildet gleichfalls basische Salze, und zwar zunächst $BiOCl$, wie auch das beschriebene salpetersaure Salz. Wismuthchlorid ist ein flüchtiger Körper, dem möglicher Weise die Formel $BiCl^3$ und nicht Bi^2Cl^6 zukommt. Polymerisation kann bei einigen Verbindungen erfolgen, bei anderen dagegen nicht. Es ist auch eine flüchtige Verbindung von der Zusammensetzung $Bi(C^2H^5)^3$ bekannt, welche eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit darstellt, die sich beim Erwärmen auf 130° unter Explosion zersetzen kann.

47) Die der Wood'schen Legirung ähnlichen leicht flüssigen Legirungen können, da sie aus schwer flüchtigen Metallen bestehen, in vielen physikalischen Versuchen, welche bei 70° und auch bei höheren Temperaturen angestellt werden, das Quecksilber ersetzen, vor dem sie den grossen Vorzug besitzen, dass sie keine Dämpfe bilden, deren Spannung zu beachten ist (diese beträgt für Quecksilber bei 100° schon 0,75 mm.). Solche Legirungen werden auch zu Thermometern, Bädern, Manometern u. s. w. benutzt, wobei jedoch in Betracht zu ziehen ist, dass sie sich beim Erstarren ausdehnen, infolge dessen Glassgefässe, in welchen das Erstarren erfolgt, nach einiger Zeit immer springen. Das Wismuth dehnt sich beim Schmelzen aus, besitzt aber eine Temperatur der grössten Dichte. Nach Lüdeking beträgt der mittlere Ausdehnungskoëffizient des flüssigen Wismuths 0,0000442 (zwischen 270° und 303°) und des festen 0,0000411.

Elemente Ti, Zr, Ce und Th sich befinden, ebenso haben wir in der V-ten Gruppe, ausser den schon betrachteten Elementen der unpaaren Reihen, in den paaren Reihen eine Anzahl von analogen Elementen, welche neben einer gewissen Aehnlichkeit (die namentlich quantitativ ist und sich auf die atomistische Zusammensetzung bezieht), auch besondere (qualitative) selbstständige Merkmale aufweisen. In den paaren Reihen befinden sich hier: das **Vanadin**, zwischen Ti und Cr, das **Niob**, zwischen Zr und Mo, und das **Tantal** in der Nähe von W, welches ebenso wie Cr und Mo ein Element der VI-ten Gruppe ist. Wie das Bi in Vielem seinem Nachbar dem Pb ähnlich ist, so sind auch die eben genannten benachbarten Elemente unter einander ähnlich, und zwar selbst im Aussehen, von den Eigenschaften ihrer Verbindungen ganz abgesehen, wobei natürlich der Unterschied der Verbindungsformen, die verschiedenen Gruppen entsprechen, in Betracht zu ziehen ist. Die Zugehörigkeit zur V-ten Gruppe bedingt die Formen der Oxyde R^2O^3 und R^2O^5 und die Entwickelung des Säurecharakters in den höchsten Oxydformen, während die Zugehörigkeit zu den paaren Reihen bei den genannten Metallen das Fehlen flüchtiger Wasserstoffverbindungen RH^3, den mehr basischen Charakter im Vergleich mit den Metallen der unpaaren Reihen, die Eigenschaften der Oxyde u. s. w. bestimmt [48]). Da Vanadin, Niob und Tantal zu den seltenen Elementen gehören, deren Darstellung in reinem Zustande sehr schwierig ist, besonders infolge ihrer Aehnlichkeit und ihres gleichzeitigen Vorkommens mit Chrom, Titan, Wolfram und anderen, als auch mit einander, so sind die Untersuchungen dieser Elemente noch bei weitem nicht abgeschlossen, obgleich in den 60-er und 70-er Jahren viele Forscher nicht wenig Zeit darauf verwandt haben. Besondere Beachtung verdienen und zwar mit Recht die Untersuchungen des Genfer Chemikers Marignac über das Niob und des Professors Henry Roscoe in Manchester über das Vanadin. Die zweifellose Aehnlichkeit im Aussehen zwischen den Verbindungen des Chroms und Vanadins und die unvollständige Erforschung der seltenen Vanadinverbindungen waren die Ursache, dass die Oxyde des Vanadins lange Zeit hindurch ihrer Zusammensetzung nach als analog den Chromoxyden galten. Der höchsten Oxydationsstufe des Vanadins schrieb man die Formel VO^3 zu. Es wurde eben auser Acht gelassen, dass die chemische Aehnlichkeit zwischen Elementen sich nicht in einer Richtung allein offenbart: das Vanadin ist nämlich nicht nur ein Analogon des Chroms und folglich auch der dem Schwefel ähnlichen Elemente (der VI-ten Gruppe), sondern gleich-

48) Da die höchste Oxydationsstufe des Didyms, nach Brauner, Di^2O^5 ist, so stelle ich es in die V-te Gruppe, obgleich ich nicht die Ueberzeugung habe, dass dies zweifellos sei, denn die sich auf dieses Element beziehenden Fragen halte ich noch bei weitem nicht für aufgeklärt.



zeitig auch ein Analogon des Phosphors, Arsens und Antimons. Es ist dies ebendasselbe Verhalten, wie das des Bi zu Pb und gleichzeitig auch zu Sb. In den Vanadinverbindungen finden sich stets auch Verbindungen des Phosphors, ebenso wie des Eisens; die Trennung des Vanadins von den Verbindungen des Phosphors ist sogar noch schwieriger, als von denen des Eisens und Wolframs. Wir würden zu weit gehen, wenn wir alles nur das Vanadin Betreffende wiedergeben wollten, von Niob und Tantal schon ganz zu schweigen. Da ferner viele Fragen, welche auf diese Elemente Bezug haben, noch nicht genügend aufgeklärt sind, so können wir uns mit dem Hinweis auf die wichtigsten Anhaltspunkte in der Geschichte des Vanadins allein beschränken und zwar um so mehr, als die zu betrachtenden Elemente sehr selten und nur wenigen Forschern zugänglich sind.

Von besonderer Wichtigkeit war der Umstand, dass diese Elemente mit Chlor flüchtige Verbindungen bilden, welche den gleichen Verbindungen der Elemente in der Phosphorgruppe analog, also nach dem Typus RX^5 zusammengesetzt sind. Es konnte folglich die Dampfdichte der Chlorverbindungen bestimmt und auf diese Weise eine sichere Basis zur Feststellung der atomistischen Zusammensetzung erhalten werden. Hierbei offenbart sich die Geltung solcher allgemeiner und grundlegender Gesetze, wie es das Avogadro-Gerhardt'sche Gesetz ist. Das Vanadin bildet ein Oxychlorid $VOCl^3$, das dem Phosphoroxychlorid vollkommen analog ist. Dasselbe wurde früher für Vanadinchlorid gehalten, indem beim Vanadin ebenso wie beim Uran (vergl. Kap. 21) das niedrigste Oxyd VO für das Metall selbst gehalten wurde. Dieses Oxyd ist nämlich äusserst schwer zu reduziren, selbst Kalium entzieht ihm nicht den Sauerstoff; ausserdem besitzt es ein metallisches Aussehen und zersetzt Säuren wie ein Metall, d. h. es erinnert in allen Beziehungen an ein Metall. Das **Vanadinoxychlorid** $VOCl^3$ bildet sich, wenn ein Gemisch des Trioxyds V^2O^3 mit Kohle zunächst in einem trocknen Wasserstoffstrome erhitzt und das Erhitzen der hierbei entstandenen niederen Vanadinoxyde dann in einen trocknen Chlorstrome fortgesetzt wird. Man erhält das Vanadinoxychlorid als eine röthliche Flüssigkeit, welche durch Destillation über Natrium, auf welches es nicht einwirkt, gereinigt werden kann. An der Luft raucht es, bildet röthliche Dämpfe und zersetzt sich mit Wasser zu HCl und Vanadinsäure, es ist also einerseits dem Phosphoroxychlorid und andererseits dem Chromoxychlorid CrO^2Cl^2 ähnlich (Kap. 21). Das spezifische Gewicht des Vanadinoxychlorids, das in reinem Zustande eine gelbe Flüssigkeit darstellt, ist 1,83; es siedet bei 120° und seine Dampfdichte beträgt im Verhältniss zu Wasserstoff 86, folglich entspricht die Formel $VOCl^3$ dem Molekulargewichte [49]).

49) Beim Erhitzen auf 400° in einem zugeschmolzenen Rohre verlieren die

Vanadinsäureanhydrid V^2O^5 erhält man in geringer Menge entweder aus einigen Thoneisensteinen, in denen es zugleich mit Phosphorsäure und Eisenoxyd vorkommt (infolge dessen manche Eisensorten Vanadin enthalten) oder aus den seltenen Mineralien: Volborthit $CuHVO^4$ CuO (basisches vanadinsaures Kupfer), Vanadinit $PbCl^2 3Pb^3(VO^4)^2$, vanadinsaures Blei $Pb^3(VO^4)^2$ u. s. w. Diese Erze werden mit $^1/_3$ ihres Gewichtes Salpeter schwach, aber längere Zeit hindurch geglüht, und nach dem Zerkleinern der Schmelze mit Wasser gekocht. Die erhaltene gelbe Lösung, die vanadinsaures Kalium enthält, wird mit einer Säure gesättigt und mittelst Chlorbaryum gefällt. Der entstehende Niederschlag (der zunächst gelb und amorph ist, wird später weiss und krystallinisch) und besteht aus dem Metasalze $Ba(VO^3)^2$; in Wasser ist er fast unlöslich; wird er mit Schwefelsäure gekocht, so geht Vanadinsäure in Lösung. Beim Sättigen dieser Lösung mit Ammoniak entsteht (meta) vanadinsaures Ammonium NH^4VO^3, das beim Eindampfen farblose, in salmiakhaltigem Wasser unlösliche Krystalle bildet; daher lässt sich das Salz aus seiner Lösung durch Zusetzen von festem Salmiak fällen. Das vanadinsaure Ammonium hinterlässt beim Erhitzen Vanadinsäure, unterscheidet sich also hierin von dem entsprechenden Salze der Chromsäure, die beim Erhitzen zu Chromoxyd reduzirt wird. Ueberhaupt besitzt die Vanadinsäure nur schwache reduzirende Eigenschaften; analog der Phosphor- und Schwefelsäure lässt sie sich schwer desoxydiren und unterscheidet sich hierdurch von der Arsen- und Chromsäure. Aus ihren Lösungen scheidet sich aber die Vanadinsäure, ebenso wie die Chromsäure, nicht als Hydrat, sondern im wasserfreien Zustande V^2O^5 aus. Das Anhydrid V^2O^5 bildet eine rothbraune Masse, die leicht schmilzt und zu durchsichtigen violett glänzenden Krystallen erstarrt (was wieder analog dem Verhalten der Chromsäure ist); in Wasser löst es sich zu einer gelben, schwach sauer reagirenden Lösung [50]).

Dämpfe des Vanadinoxychlorids einen Theil ihres Chlors und gehen in eine grüne, krystallinische Masse vom spezifischen Gewicht 2,88 über, welche an der Luft zerfliesst und die Zusammensetzung $VOCl^2$ besitzt. Die Dampfdichte dieser Verbindung ist unbekannt, es wäre aber äusserst wichtig zu bestimmen, ob die angeführte Formel in der That der molekularen Zusammensetzung entspricht oder ob letztere durch die Formel $V^2O^2Cl^4$ ausgedrückt wird. Gleichzeitig mit dieser Verbindung bildet sich ein anderes, weniger flüchtiges Oxychlorid von der Zusammensetzung VOCl, welche als eine in Wasser unlösliche braune Substanz erscheint, die aber ebenso wie die vorhergehende in Salpetersäure löslich ist. Roscoe gelang es dieser Substanz noch mehr Chlor zu entziehen, so dass die Verbindung $(VO)^2Cl$ entstand, welche jedoch, möglicher Weise, nur ein Gemisch von VO mit VOCl ist. Jedenfalls liegt hier eine Reihe von Verbindungen mit abnehmendem Chlorgehalte vor, wie sie nur bei wenigen der anderen Elemente angetroffen wird.

50) In starken Säuren und Alkalien löst sich V^2O^5 in bedeutender Menge zu

Das **Niob** und das **Tantal** finden sich als Säuren in seltenen Mineralen und werden aus Tantaliten und Columbiten gewonnen, die in Bayern, Finnland, Nord-Amerika und im Ural vorkommen. Diese Minerale enthalten Eisenoxydulsalze der Niob- und Tantal-

---

gelbgefärbten Lösungen. Beim Erhitzen, besonders im Wasserstoffstrome scheidet V^2O^5 Sauerstoff aus und bildet niedere Oxyde: V^2O^4 (dessen saure Lösungen dieselbe grüne Färbung besitzen, wie die Salze des Cr^2O^3), V^2O^3 und als niedrigstes Oxyd VO. Letzteres stellt das metallische Pulver dar, welches beim Erhitzen von Vanadinoxychlorid in überschüssigem Wasserstoff entsteht und welches früher für das metallische Vanadin selbst gehalten wurde. Beim Einwirken von metallischem Zink auf eine Lösung von Vanadinsäure entsteht eine blaue Lösung, die offenbar dieses niederste Oxyd enthält. Dasselbe wirkt wie ein Reduktionsmittel (und erscheint als nächstes Analogon von CrO). Das metallische Vanadin lässt sich nur aus vollkommen sauerstofffreiem Vanadinchlorid erhalten. Das spezifische Gewicht dieses grauweissen Metalles beträgt 5,5; Wasser zersetzt es nicht, und obgleich es sich an der Luft nicht oxydirt, so verbrennt es dennoch bei starkem Erhitzen. Im Wasserstoffstrome lässt es sich schmelzen. In Salzsäure ist das Vanadin unlöslich, doch löst es sich leicht in Salpetersäure; beim Zusammenschmelzen mit Aetznatron bildet es vanadinsaures Natrium.

Es sind drei Reihen von Salzen der Vanadinsäure bekannt: die einen entsprechen der Metavanadinsäure $VMO^3 = M^2OV^2O^5$, die anderen besitzen die Zusammensetzung $V^4M^2O^{11}$ oder $M^2O + 2V^2O^5$, entsprechend den doppeltchromsauren Salzen und die der dritten Reihe entsprechen der Orthovanadinsäure VM^3O^4 oder $3M^2OV^2O^5$. Diese letzteren Salze entstehen beim Zusammenschmelzen von Vanadinsäureanhydrid mit einem Ueberschuss von kohlensauren Alkalien. Ausserdem ist noch eine vierte Reihe von Salzen bekannt, die den trichromsauren Salzen entsprechen und die Zusammensetzung $M^2V^6O^{16} = M^2O + 3V^2O^5$ besitzen. Aus dieser Reihe sind die Salze der Alkalimetalle als rothe Krystalle erhalten worden, welche an die analogen chromsauren Salze erinnern. Dieselben wurden durch Einwirken von Essigsäure auf Lösungen von divanadinsauren Salzen dargestellt, also in derselben Weise, wie viele chromsaure Salze, die ja gleichfalls bei direktem Entziehen des Alkalis durch eine Säure, z. B. Salpeter- oder Essigsäure entstehen.

Das Vanadin ist zu Anfang dieses Jahrhunderts von Del Rio entdeckt und dann von Sefström untersucht worden, aber erst im Jahre 1868 sind die oben angeführten Formeln der Vanadinverbindungen von Roscoe aufgestellt worden. Vor Roscoe hatte Marignac im Jahre 1865 die **Niob- und Tantalverbindungen** untersucht, denen früher gleichfalls andere Formeln, als gegenwärtig zugeschrieben wurden. Das Tantal ist gleichzeitig mit dem Vanadin von Hatchett und Ekeberg entdeckt und später von Rose untersucht worden, welcher im Jahre 1844 im Tantal das Niob entdeckte. Trotz der zahlreichen Untersuchungen von Hermann (in Moskau), Kobell, Rose und Marignac können jedoch die in Bezug auf die Verbindungen dieser Elemente erhaltenen Resultate nicht als sicher festgestellt betrachtet werden. Die Trennung dieser Elemente von einander und von den sie begleitenden Verbindungen der Ceritmetalle, des Titans und and. bietet besondere Schwierigkeiten. Bis zu den Untersuchungen von Rose wurde die höchste Säure des Tantals auf den Typus TaX^6 bezogen, d. h. man schrieb ihr die Zusammensetzung TaO^3 zu und der untersten Oxydationsstufe legte man die Formel TaO^2 bei. Rose änderte die Formel des Säureanhydrides TaO^3 in TaO^2 um und entdeckte in dem Oxyde TaO^2 ein neues Element, das er Niob nannte. Ausserdem nahm er neben dem Tantal und Niob, noch die Existenz eines dritten Elementes, des Pelopiums an, entdeckte jedoch bald, dass die Pelopiumsäure nur eine andere Oxydationsstufe des Niobs war. Der höchsten Oxydationsstufe dieses letzteren schrieb er, als am wahrscheinlichsten, die Formel NbO^2 zu und der untersten Nb^2O^3. Hermann fand in der

säure. Der Gehalt an Eisenoxydul geht bis zu 15 pCt. dasselbe befindet sich mit relativ verschiedenen Mengen von Niob- und Tantalsäure in Verbindung und wird theilweise durch etwas Manganoxydul isomorph ersetzt. Zur Aufschliessung werden diese Minerale mit einer bedeutenden Menge von saurem schwefelsaurem Kalium zusammengeschmolzen. Wird die Schmelze darauf mit Wasser gekocht, so geht Eisenoxydulsalz in Lösung und im Rückstande erhält man die unlöslichen Säuren des Niobs, Tantals und and. in unreinem Zustande. Dieser Säurenrückstand wird (nach Marignac) mit Flusssäure behandelt, in der er sich vollständig löst. Wenn dann zur erwärmten Lösung eine Fluorkaliumlösung zugesetzt wird, so fällt Kaliumtantalfluorid in feinen Nadeln aus, während das viel löslichere Niobdoppelsalz in Lösung bleibt. Der Unterschied in der Löslichkeit dieser beiden Doppelsalze in mit Fluorwasserstoff angesäuertem Wasser ist sehr bedeutend (Lösungen in reinem Wasser werden bald trübe), denn zum Lösen des Kaliumtantalfluorids sind 150 Theile Wasser erforderlich, während das Kaliumniobfluorid sich schon in 13 Th. Wasser löst. Columbit von Grönland (von spez. Gewicht 5,36) enthält nur Niobsäure, während Columbit von Bodenmais in Bayern (von spez. Gewicht 6,06) aus fast gleichen Mengen von Niob- und Tantalsäure besteht Nach Marignac, der die Tantal- und Niobsalze isolirte und genauer untersuchte, existiren verschiedene Doppelsalze von Fluorkalium mit den Fluoriden der Metalle dieser Gruppe. Die in Gegenwart von überschüssiger Flusssäure entstehenden Fluoride des Niobs und Tantals enthalten auf zwei Kaliumatome sieben Fluoratome, woraus der Schluss zu ziehen ist, dass die einfachste Formel dieser Doppelsalze die folgende ist: $K^2RF^7 = RF^5 2KF$, folglich entsprechen die höchsten Verbindungsformen des Niobs und Tantals dem Typus RX^5, d. h. demselben, nach dem die Phosphorsäure zusammengesetzt ist. **Tantalchlorid** $TaCl^5$ erhält man aus reiner Tantalsäure durch Erhitzen eines Gemisches derselben mit Kohle in einem Chlorstrome. Dieses Chlorid ist eine gelbe, krystallinische Substanz, die bei 211° schmilzt und bei 241° siedet; die Dampfdichte beträgt im Verhältniss zu Wasserstoff 180, entspricht also der Formel $TaCl^5$. Wasser zersetzt das Tantalchlorid vollständig zu Tantalsäure und Salzsäure. In derselben Weise erhält man auch das **Niobpentachlorid** $NbCl^5$, das bei 194° schmilzt und bei 240° siedet. Mit Wasser

für rein angesehenen Niobsäure eine bedeutende Menge von Titansäure und behauptete die Existenz einer besonderen Säure, die er Ilmeniumsäure nannte, nach dem Fundorte des Minerals, den Ilmenbergen des Urals. Auch Kobell entdeckte eine neue Säure, die er als Dianiumsäure bezeichnete. Diese verschiedenen Angaben wurden erst in den 60-er Jahren von Marignac mit einander in Uebereinstimmung gebracht, nachdem derselbe eine genaue Methode zur Trennung der immer gleichzeitig vorkommenden Tantal- und Niobverbindungen ausgearbeitet hatte.



bildet es eine Lösung, die Niobsäure enthält, welche sich aber nur beim Kochen ausscheidet. Die Dampfdichte des Niobpentachlorids [51]) beträgt nach Delafontaine und Deville 9,3.

---

51) Beim Erhitzen eines Gemisches von Niobsäure mit wenig Kohle in einem Chlorstrome entsteht das schwer schmelzbare und schwer flüchtige Nioboxychlorid $NbOCl^3$, dessen Dampfdichte im Verhältniss zu Luft 7,5 beträgt. Diese Dampfdichte bestätigt die Richtigkeit der von Marignac gefundenen Daten und weist auf die quantitative Analogie der Tantal- und Niobverbindungen mit denen des Phosphors und des Arsens und folglich auch des Vanadins hin. In qualitativer Beziehung zeigen die Niob- und Tantalverbindungen (wie dies auch aus den Atomgewichten zu ersehen ist) eine grosse Aehnlichkeit mit den Verbindungen der Molybdän- und Wolframsäure. So z. B. erscheint beim Einwirken von Zink auf saure Lösungen der Tantal- und Niobverbindungen dieselbe blaue Färbung, die auch beim Wolfram und Molybdän (und auch TiO^2) eintritt. Die Salze des Niobs und Tantals sind ebenso zahlreich, wie die des Wolframs und Molybdäns. Die Anhydride der Niob- und Wolframsäure sind gleichfalls unlöslich in Wasser, werden aber, da sie Kolloide sind, zuweilen ebenso in Lösung gehalten, wie die Titan- und Molybdänsäure. Ausserdem nähert sich das Niob in allen Beziehungen dem Molybdän und das Tantal dem Wolfram. Das **Niob**, das in reinem Zustande sehr schwer zu erhalten ist, entsteht bei der Reduktion des Doppelsalzes von Fluorniob und Fluornatrium durch Natrium. Es ist ein Metall, auf welches Salzsäure schon ziemlich energisch einwirkt, desgleichen ein Gemisch von Flusssäure mit Salpetersäure; auch in siedender Kalilauge löst es sich. Das auf dieselbe Weise entstehende **Tantal** erscheint als ein viel schwereres Metall, das nicht schmelzbar ist und das sich nur in einem Gemisch von Flusssäure und Salpetersäure löst. Beide Metalle sind aber wol kaum in reinem Zustande erhalten worden. Rose zeigte bereits 1868, dass bei der Reduktion von $NbF^5 2KF$ durch Natrium, nach der Behandlung mit Wasser ein graues Pulver vom spezifischen Gewicht 6,3 entsteht, das er für Niobwasserstoff NbH hielt. Auch bei der Reduktion durch Magnesium und Aluminium erhielt Rose kein metallisches Niob, sondern eine Legirung von der Zusammensetzung $NbAl^3$ und dem spezifischen Gewicht 4,5.

Mit Sauerstoff bildet das Niob, so viel bekannt ist, drei Oxyde: NbO, das bei der Reduktion von $NbOF^3 2KF$ durch Natrium entsteht, NbO^2, das sich beim Erhitzen von Niobsäure in einem Wasserstoffstrome bildet und Niobsäureanhydrid Nb^2O^5, welches eine weisse, unschmelzbare, in Säuren unlösliche Substanz vom spezifischen Gewicht 4,5 ist. Das diesem letzteren Anhydride sehr ähnliche Tantalsäureanhydrid besitzt das spezifische Gewicht 7,2. Die **Salze der Tantalsäure und der Niobsäure** erscheinen sowol als Orthosalze, z. B. $Na^2HNbO^4 6H^2O$, als auch als Pyrosalze, z. B. $K^3HNb^2O^7 6H^2O$ und als Metasalze, z. B. $KNbO^3 2H^2O$; ausserdem existiren noch Salze von komplizirterer Zusammensetzung, welche eine grössere Menge von Anhydrid enthalten. Beim Zusammenschmelzen von Niobsäureanhydrid mit Aetzkali entsteht z. B. ein in Wasser lösliches Salz, das in monoklinen Prismen auskrystallisirt, welche die Zusammensetzung $K^8Nb^6O^{19} 16H^2O$ besitzen. Ebendieselbe Zusammensetzung zeigt auch das mit diesem letzteren vollkommen isomorphe Tantalsalz. Der Tantalit ist ein Salz der Metatantalsäure $Fe(TaO^3)^2$, während der Yttrotantalit, wie es scheint, der Orthotantalsäure entspricht.

Zwanzigstes Kapitel.

Schwefel, Selen und Tellur.

Die höchsten Oxyde RO^3 der Elemente der VI-ten Gruppe besitzen einen noch deutlicheren Säurecharakter, als die höchsten Oxyde der vorhergehenden Gruppen; schwach basische Eigenschaften treten dagegen in den Oxyden RO^3 höchstens bei Elementen der paaren Reihen und auch nur bei grossen Atomgewichten auf, d. h. unter Bedingungen, welche überhaupt die basischen Eigenschaften vergrössern. Sogar die niederen Oxydformen RO^2 und R^2O^3, welche von den Elementen der VI-ten Gruppe gebildet werden, sind in den unpaaren Reihen — Säureanhydride; nur in den paaren Reihen erscheinen diese Oxydformen mit den Eigenschaften von Hyperoxyden oder gar von Basen.

Als Repräsentant der VI-ten Gruppe erscheint der **Schwefel**, in welchem der Säurecharakter am schärfsten zum Ausdruck kommt und welcher von allen hierher gehörenden einfachen Körpern in der Natur am verbreitetsten ist. Als ein Element einer unpaaren Reihe der VI-ten Gruppe bildet der Schwefel H^2S—Schwefelwasserstoff, SO^3 — Schwefelsäureanhydrid und SO^2 — Schwefligsäureanhydrid. In allen diesen Verbindungen kommen die Säureeigenschaften zum Vorschein. SO^3 und SO^2 sind Säureanhydride und H^2S ist wenn auch eine schwache, aber doch immer eine Säure. Als einfacher Körper ist der Schwefel seinen Eigenschaften nach ein echtes Metalloid: er besitzt keinen Metallglanz, ist durchsichtig, leitet nicht die Elektrizität, ist ein schlechter Wärmeleiter, verbindet sich direkt mit Metallen — alles Eigenschaften von Metalloiden wie O oder Cl. Dabei zeigt der Schwefel vornehmlich eine qualitative und quantitative **Aehnlichkeit mit Sauerstoff**, besonders darin, dass er sich gleichfalls **mit zwei Wasserstoffatomen** verbindet und mit Metallen und Metalloiden Verbindungen bildet, die den entsprechenden Sauerstoffverbindungen ähnlich sind. In diesem Sinne ist der Schwefel ein zweiwerthiges Element, wenn die Halogene einwerthig sind [1]). Der chemische Charakter des Schwefels

1) Mit besonderer Deutlichkeit tritt der Charakter des Schwefels in den metallorganischen Verbindungen hervor, deren genauere Betrachtung jedoch in die organische Chemie gehört. An dieser Stelle müssen wir uns mit der Vergleichung der physikalischen Eigenschaften der Aethylverbindungen des Quecksilbers, Zinks, Schwefels und Sauerstoffs begnügen. Die Zusammensetzung dieser Aethylverbindungen, die alle flüchtig sind, wird durch die Formel $(C^2H^5)^2R$ ausgedrückt, in welcher R = Hg, Zn, S und O ist. Das Quecksilberäthyl $Hg(C^2H^5)^2$ siedet bei 159°, sein spez. Gewicht ist 2,444, das Molekularvolum = 106. Das Zinkäthyl $Zn(C^2H^5)^2$ siedet bei 118°, sein spez. Gew. ist 1,882, das Molekularvolum = 101. Das Aethylsulfid $S(C^2H^5)^2$ siedet bei 90°, sein spez. Gew. ist 0,825, das Molekularvolum = 107. Das Sauerstoffäthyl, d. h. der gewöhnliche Aether $O(C^2H^5)^2$ siedet



offenbart sich in der Fähigkeit mit Wasserstoff eine wenig beständige und wenig energische Säure zu bilden, die einerseits ihrer atomistischen Zusammensetzung nach dem Wasser und andererseits nach ihrer Eigenschaft salzartige Verbindungen zu bilden den Halogenwasserstoffsäuren ähnlich ist. Die Salze, welche dieser Säure entsprechen, sind die Schwefelmetalle (Sulfide), ebenso wie dem Wasser die Oxyde und dem Chlorwasserstoff die Chlormetalle (Chloride) entsprechen. Uebrigens nähern sich die Sulfide mehr den Oxyden, als den Chloriden, wie weiter gezeigt werden wird. Obgleich sich aber der Schwefel, ebenso wie der Sauerstoff, mit Metallen verbindet, so bildet er gleichzeitig auch chemisch beständige Verbindungen mit Sauerstoff, wodurch das ganze Verhalten dieses Elementes ein besonderes Gepräge erhält [2]).

Der Schwefel gehört zu den Elementen, die in der **Natur sehr verbreitet** sind; er erscheint sowol im freien Zustande, als auch in den verschiedensten Verbindungen. Die Luft enthält übrigens fast gar keine Schwefelverbindungen, obgleich eine geringe Menge derselben schon desswegen in der Luft erscheinen muss, weil bei vulkanischen Ausbrüchen der Erde Schwefligsäuregas entsteigt. Das Wasser, sowol der Flüsse, als auch der Meere enthält gewöhnlich grössere oder geringere Mengen von Schwefel in Form von schwefelsauren Salzen. Die Schichten von Gyps, schwefelsaurem Natrium, schwefelsaurem Magnesium und ähnlichen Salzen haben sich zweifellos in Meeren abgelagert. Aus den im Erdreich enthaltenen schwefelsauren Salzen stammt der in den Pflanzen vorkommende Schwefel; diese Salze sind zur Ernährung der Pflanzen nothwendig. Die Pflanzenalbumine enthalten stets etwa ein bis zwei Procente Schwefel, welcher durch die Pflanzen in den Organismus der Thiere gelangt; daher entwickelt sich beim Verwesen von Thierleichen immer Schwefelwasserstoff, als ein Produkt, in welches der Schwefel der Albumine übergeht. Infolge derselben Ursache entwickelt sich Schwefelwasserstoff aus faulen Eiern. In der Natur finden sich bedeutende Mengen von Schwefel in Form von verschiedenen, in Wasser unlöslichen Schwefelmetallen. In Verbindung mit Schwefel kommen Eisen, Kupfer, Zink, Blei, Antimon, Arsen und andere Metalle vor. Solche **Schwefelmetalle** (Sulfide) besitzen öfters Metallglanz und treten krystallinisch auf; oftmals finden sich krystallinische Schwefelmetalle mit einander in Verbindung oder in

bei 35°, sein spez. Gew. ist 0,736, das Molekularvolum 101. Es sei noch bemerkt, dass das Diäthyl selbst $(C^2H^5)^2 = C^4H^{10}$ bei ungefähr 0° siedet, das spezifische Gew. 0,62 und das Molekularvolum 94 besitzt. Trotz des verschiedenen Molekulargewichtes findet also beim Ersetzen von Hg durch Zn, S und O fast keine Volumänderung statt. Der physikalische Einfluss dieser so verschiedenen Elemente ist, wenn dieser Ausdruck zulässig, ungeachtet des bedeutenden Unterschiedes in den Atomgewichten, beinahe ein und derselbe.

2) Daher wurde der Schwefel früher als ein amphides Element bezeichnet.



Gemengen. Sulfide, die Metallglanz und eine gelbe Farbe besitzen, werden Kiese genannt, wie z. B. der Kupferkies $CuFeS^2$, und der am häufigsten vorkommende Eisenkies FeS^2. Metallisch glänzende Sulfide von grauer Farbe werden Glanze genannt, z. B. Bleiglanz PbS, Antimonglanz Sb^2S^3 u. s. w. Endlich kommt der Schwefel auch im freien Zustande vor und zwar in jüngeren geologischen Bildungen im Gemisch mit Kalksteinen und Gyps, am öftesten in der Nähe noch thätiger oder erloschener Vulkane. Da die aus Vulkanen entweichenden Gase Schwefelverbindungen — Schwefelwasserstoff und Schwefligsäuregas — enthalten, durch deren Wechselzersetzung Schwefel entstehen kann, mit welchem die Krater von Vulkanen in der That häufig ausgekleidet sind, so könnte man annehmen, dass der Schwefel vulkanischen Ursprungs sei. Jedoch zwingt die genauere Erforschung der Fundorte des Schwefels, besonders in Bezug auf den gleichzeitig auftretenden Gyps $CaSO^4$ und Kalkstein, zu der jetzt allgemein angenommenen Ansicht, dass der Schwefel durch Reduktion von Gyps infolge der Einwirkung organischer Substanzen entstanden ist und dass diese Reduktion mit der vulkanischen Thätigkeit nur in einem gewissen Zusammenhange steht. An den Ufern der Wolga finden sich in der Nähe von Tetjuschi im Gouvernement Kasan Erdschichten, welche Gyps, Schwefel und Asphalt enthalten. Die wichtigsten Fundorte von Schwefel befinden sich in Sicilien, besonders im südlichen Theile dieser Insel von Catania bis Girgenti [3]). Sehr reiche Schwefellager, welche ganz Russland mit Schwefel versorgen könnten, trifft man in Daghestan bei den Orten Tscherkei und Tscherkat, in Kchiuta (gleichfalls im Kaukasus) und in Transkaspien. Auch auf der Halbinsel Kamtschatka sind in der Nähe der dortigen Vulkane reiche Lagerstätten von Schwefel aufgefunden worden. Die Abscheidung des Schwefels von den erdigen Beimengungen wird durch Ausschmelzen bewirkt, indem man einen Theil des Schwefels verbrennen lässt, wobei der andere Theil schmilzt und ausfliesst. Dieses Ausschmelzen wird in besonderen «Calcaroni» genannten Oefen ausgeführt [4]).

3) Während meines Aufenthaltes in Sicilien erhielt ich in der Nähe von Caltanisetta eine Probe Schwefel mit Asphalt. Dort befinden sich auch Stellen, an denen Erdöl (Naphta) austritt und Schlammvulkane, — die beständigen Begleiter des Erdöls. Möglicher Weise ist die Reduktion des Schwefels aus $CaSO^4$ durch Naphta erfolgt.

Die Entstehung des Schwefels aus Gyps wird am besten dadurch bewiesen, dass das Verhältniss zwischen den Mengen von S und $CaCO^3$ in den schwefelhaltigen Gesteinen niemals grösser ist, als dasjenige, welches angetroffen werden müsste, wenn man annimmt, dass beide Körper aus $CaSO^4$ entstanden seien.

4) Zum direkten Ausschmelzen von Schwefel können natürlich nur solche Schwefellager benutzt werden, welche bedeutende Mengen an Schwefel enthalten. Bei geringem Gehalte muss man den Schwefel entweder abdestilliren oder das Gestein auf mechanischem Wege anreichern, was jedoch infolge des geringen Preises des Schwefels meist unvortheilhaft ist.



Um den Rohschwefel zu reinigen unterwirft man ihn in besonderen Retorten der Destillation *(Fig. 135)*, indem man die Schwefeldämpfe in eine grosse gemauerte Kammer B leitet, in welcher der Schwefel zunächst, so lange dieselbe noch kalt ist, aus dem dampfförmigen Zustand direkt in den festen übergeht und sich in Form eines feinen Pulvers, der sogen. **Schwefelblumen** niederschlägt [5]).

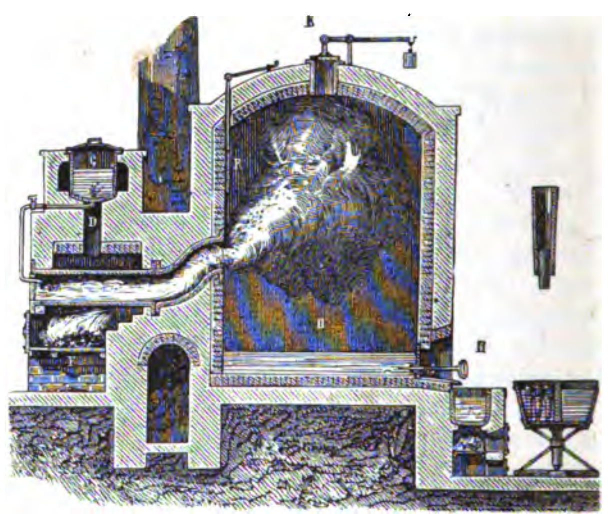


Fig. 135. Apparat zur Reinigung von Schwefel durch Destillation.

Wenn sich aber die Kammer allmählich bis zur Schmelztemperatur des Schwefels erwärmt, so verflüssigt sich der Schwefel und wird dann in Stangen gegossen; als solcher wird er **Stangenschwefel** genannt [6]).

Der Schwefel, der nach den oben beschriebenen Methoden gewonnen wird, enthält noch einige Beimengungen, wird aber auch in diesem Zustande schon vielfach angewendet, z. B. zur Darstellung von Schwefelsäure, zum Bestreuen von Weinbergen u. s. w. Zu anderen Zwecken, hauptsächlich zur Fabrikation des Schiesspulvers, ist jedoch ein reinerer Schwefel erforderlich. Die Reinigung wird durch Destillation des Schwefels in dem beiliegend (Fig. 135) abgebildeten Apparate ausgeführt. Im Kessel G wird der Rohschwefel geschmolzen und durch ein besonderes Rohr in die gusseiserne Retorte abgelassen, welche sich über dem Feuerraume befindet. In der Retorte verdampft der Schwefel und die Dämpfe gelangen durch ein weites Rohr in die Kammer B, an der sich das Sicherheitsventil K befindet.

5) Schwefelblumen enthalten immer Oxyde des Schwefels.

6) Zur Gewinnung von Schwefel werden auch verschiedene andere Methoden benutzt. Schwefel lässt sich aus dem in der Natur sehr verbreiteten Eisenkies FeS^2 gewinnen. Beim Erhitzen unter Ausschluss von Luft scheidet der Eisenkies etwa die Hälfte seines Schwefels aus (ungefähr 25 pCt.), während die andere Hälfte mit dem Eisen eine niedere Verbindungsstufe bildet, welche in der Hitze beständiger ist. Auch aus den CaS enthaltenden Sodarückständen und aus Gyps $CaSO^4$ kann Schwefel gewonnen werden, doch ist der gediegene Schwefel so billig, dass diese Materialien zur Schwefelgewinnung nur dann mit Vortheil zu benutzen sind,

Im freien Zustande tritt der Schwefel in **mehreren Modifikationen** auf und kann als Beispiel der Leichtigkeit dienen, mit welcher Aenderungen in den Eigenschaften eines Stoffes vor sich gehen, ohne dass die Zusammensetzung, d. h. die Substanz desselben sich ändert. Der gewöhnliche Schwefel besitzt bekanntlich eine gelbe Farbe, die beim Sinken der Temperatur heller wird, bei — 50° ist er beinahe farblos. Sodann ist der Schwefel spröde, infolge dessen er leicht gepulvert werden kann; er besitzt eine krystallinische Struktur, welche sich unter anderem durch die ungleichmässige Ausdehnung beim Erwärmen von Schwefelstücken erkennen lässt. Schon die Wärme der Hand ruft in Schwefelstücken ein gewisses Geräusch hervor und veranlasst zuweilen ein Zerfallen derselben, was wahrscheinlich durch das schlechte Wärmeleitungsvermögen des Schwefels bedingt wird. Auch künstlich lässt sich der Schwefel leicht im krystallinischen Zustande erhalten, da er, obgleich in Wasser unlöslich, sich in Schwefelkohlenstoff und in einigen anderen öligen Flüssigkeiten löst [7]). Aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff scheiden sich, wenn sie bei Zimmertemperatur verdunstet, gut ausgebildete, durchsichtige Schwefelkrystalle aus, welche die Form der rhombischen Oktaëder, in denen auch der natürliche Schwefel erscheint, besitzen. Das spezifische Gewicht dieser Krystalle beträgt 2,045. Geschmolzener und in Formen gegossener Schwefel zeigt das spezifische Gewicht 2,066, also fast dasselbe, wie der krystallinische Schwefel, was auf die Identität des gewöhnlichen Schwefels mit dem in Oktaëdern krystallisirenden hinweist. Die spezifische Wärme des oktaëdrischen Schwefels be-

---

wenn das Ausgangsprodukt, CaS, als werthloser Abfall erhalten wird. Die chemisch einfachste Methode zur Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen besteht in der Zersetzung des Schwefelcalciums durch Salzsäure, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelt, der durch Verbrennen in Wasser und Schwefligsäuregas übergeführt wird. Das Schwefligsäuregas scheidet sodann mit Schwefelwasserstoff Schwefel aus. Die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs lässt sich so reguliren, dass man direkt ein Gemisch von $2H^2S$ und SO^2 erhält, welches sofort Schwefel ausscheiden kann (Kap. 12. Anm. 14). Gossage und Chance behandeln die Sodarückstände mit CO^2 und lassen den Schwefelwasserstoff nicht vollständig verbrennen (indem sie das Gemisch von H^2S mit Luft, in dem erforderlichen Mengenverhältniss über erhitztes Eisenoxyd leiten); hierbei entstehen Wasser und Schwefeldämpfe: $H^2S + O = H^2O + S$.

7) In 100 Theilen flüssigen Schwefelkohlenstoffs CS^2 lösen sich bei 11°—16,5 Theile Schwefel, bei 0°—24, bei 15°—37, bei 22°—46 und bei 55°—181 Th. Eine mit Schwefel gesättigte Schwefelkohlenstoff-Lösung siedet bei 55°, während der Siedepunkt reinen Schwefelkohlenstoffs bei 47° liegt. Beim Auflösen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff wird die Temperatur erniedrigt, was auch beim Lösen von Salzen in Wasser beobachtet wird. Löst man z. B. 20 Theile Schwefel in 50 Theilen Schwefelkohlenstoff bei 22°, so wird die Temperatur um 5° erniedrigt. In 100 Theilen Benzol C^6H^6 lösen sich bei 26°—0,965 Theile Schwefel, bei 71°—4,377 Theile. Die Löslichkeit des Schwefels in 100 Theilen Chloroform $CHCl^3$ beträgt bei 22°—1,2 Theile und in Phenol C^6H^6O bei 174°—16,35 Th. Schwefel.

trägt 0,17; bei 114° schmilzt er zu einer leicht beweglichen, hellgelben Flüssigkeit. Bei weiterem Erwärmen erleidet der geschmolzene Schwefel eine Aenderung, die sogleich näher betrachtet werden wird. Zunächst sei aber bemerkt, dass die oktaëdrische Form des Schwefels die beständigste ist, in welche die anderen Modifikationen bei gewöhnlicher Temperatur allmählich übergehen. Oktaëdrischer Schwefel kann dagegen bei Zimmertemperatur unbegrenzte Zeit hindurch aufbewahrt werden.

Wenn geschmolzener Schwefel so weit abgekühlt wird, dass er nur von aussen, d. h. an der Oberfläche und den Wandungen erstarrt, so nimmt die flüssige eingeschlossene Masse eine andere Form an, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man die erstarrte Kruste durchschlägt und die noch flüssige Masse ausgiesst [8]). An den Wänden des Gefässes erscheinen dann **schiefe prismatische Krystalle** des monoklinen Systems, welche ein ganz anderes Aussehen, als die rhombischen Schwefelkrystalle zeigen. Die prismatischen Krystalle sind von brauner Farbe, durchsichtig und weniger dicht als die rhombischen; ihr spezifisches Gewicht beträgt 1,93; sie schmelzen erst bei 120°. Bei Zimmertemperatur lassen sich solche Krystalle nicht aufbewahren, denn ihre braune Farbe geht allmählich in gelb über, das spezifische Gewicht nimmt zu und die Krystalle verwandeln sich vollständig in die gewöhnliche Modifikation des Schwefels. Bei dieser Umwandlung findet eine bedeutende Wärmentwickelung statt, so dass die Temperatur der Masse um 12° steigen kann. Der Schwefel ist folglich **dimorph**, d. h. er erscheint in zwei verschiedenen krystallinischen Formen, welche selbstständige physikalische Eigenschaften besitzen. Es sind jedoch keine chemischen Reaktionen bekannt, durch welche sich diese beiden Modifikationen unterscheiden liessen, wie auch der Aragonit vom Kalkspathe chemisch nicht zu unterscheiden ist [9]).

---

8) Wenn der Versuch in einem engen Kapillarrohre ausgeführt wird, so schmilzt der Schwefel bei einer niedrigeren Temperatur (indem er sich gleichsam im übersättigten Zustande befindet) und erstarrt bei 90° zu rhombischen Krystallen, wie Schützenberger gezeigt hat.

9) Wenn Schwefel sehr vorsichtig in einem U-förmigen Rohre, das sich in einem Bade von Salzlösung befindet, zum Schmelzen gebracht und dann allmählich abgekühlt wird, so kann er sogar bei 100° noch vollkommen flüssig bleiben. Der Schwefel befindet sich dann in demselben überkalteten Zustande, wie Wasser, dessen Temperatur durch vorsichtiges Abkühlen auf — 10° gebracht werden kann. Ein Eisstückchen verwandelt solches Wasser sofort in Eis, wobei die Temperatur auf 0° steigt. Wenn in den einen Schenkel eines U-förmigen Rohres, das flüssigen Schwefel bei 100° enthält, ein prismatischer Schwefelkrystall eingebracht wird und in den andern ein oktaëdrischer, so krystallisirt (nach Gernès) in jedem Schenkel die entsprechende Modifikation des Schwefels; man erhält also bei ein und derselben Temperatur beide Formen, woraus geschlossen werden muss, dass die Gruppirung der Schwefelmolekeln zu dieser oder jener Form nicht durch die Temperatur allein, sondern auch durch bereits entstandene krystallinische Theile bedingt wird.

Wenn geschmolzener Schwefel auf 150° erwärmt wird, so nimmt er eine dunkle Farbe an, verliert seine Beweglichkeit und wird so zähe, dass er sich nicht mehr ausgiessen lässt. Steigt die Temperatur über 300°, so wird er wieder flüssig, ohne jedoch seine ursprüngliche Farbe anzunehmen; bei 440° siedet er. Diese Aenderungen in den Eigenschaften des Schwefels werden nicht allein durch die Temperaturänderung, sondern auch durch die Aenderung der Struktur desselben bedingt. Wenn auf 350° erhitzter Schwefel in dünnem Strahle in kaltes Wasser gegossen wird, so erstarrt er nicht zu einer festen Masse, sondern behält die braune Farbe, bleibt weich, lässt sich in Fäden ausziehen und zeigt eine kautschukähnliche Elastizität. In diesem weichen und plastischen Zustande verharrt der Schwefel jedoch nicht lange, denn schon nach einiger Zeit erstarrt er, wird trübe und geht in die gewöhnliche gelbe Modifikation über; dies geschieht unter Entwickelung von Wärme, was auch bei der Umwandlung des prismatischen Schwefels in den oktaëdrischen der Fall ist. Der weiche Schwefel charakterisirt sich durch seine theilweise Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff. Der in dieser Flüssigkeit unlösliche Theil des weichen Schwefels behält diese Eigenschaft lange Zeit hindurch. Die Menge des in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Theiles ist am grössten, wenn der Schwefel etwas über 170° erwärmt wird. In Schwefelkohlenstoff unlöslicher, amorpher Schwefel entsteht auch bei Reaktionen, bei welchen der Schwefel sich aus Lösungen ausscheidet, z. B. beim Einwirken von Säuren auf Lösungen von unterschwefligsaurem Natrium $Na^2S^2O^3$. Auch beim Einwirken von Wasser auf Chlorschwefel bildet sich diese unlösliche Modifikation. Ferner entsteht sie auch beim Einwirken von Salpetersäure auf einige Schwefelmetalle (Metallsulfide) [10]).

Diese Erscheinung entspricht ihrem Wesen nach der Erscheinung der übersättigten Lösungen.

10) Die Masse des weichen Schwefels, der allmählich in den gewöhnlichen übergeht, enthält lange Zeit hindurch eine gewisse Menge unlöslichen Schwefels. Diese Menge beträgt etwa $^1/_3$ der Masse unmittelbar nach dem Abkühlen; nach Verlauf von zwei Jahren sind noch ungefähr 15 pCt unlöslichen Schwefels vorhanden. Schwefelblumen, die beim raschen Abkühlen von Schwefeldämpfen entstehen, enthalten gleichfalls unlöslichen Schwefel. Derselbe ist ferner auch in rasch überdestillirtem und abgekühltem Schwefel enthalten und kommt infolge dessen auch im Stangenschwefel vor. Beim Einwirken des Lichts auf eine Lösung von Schwefel wird ein Theil desselben gleichfalls in die unlösliche Modifikation übergeführt. Der unlösliche Schwefel besitzt im Vergleich mit dem gewöhnlichen eine viel hellere Färbung. Man erhält ihn am besten durch Verdampfen von Schwefel in einem Strome von CO^2, HCl und ähnlichen Gasen, wenn die Dämpfe hierbei in kaltes Wasser geleitet werden. Der auf diese Weise dargestellte, in CS^2 fast vollkommen unlösliche Schwefel erscheint in Form von kleinen Hohlkugeln, infolge dessen er leichter als der gewöhnliche Schwefel ist, sein spezifisches Gewicht beträgt 1,82. Ueber die Aenderung, die der Schwefel zwischen 110° und 250° erleidet, lässt sich

Die Dichte der Schwefeldämpfe beträgt bei Temperaturen zwischen dem Siedepunkte des Schwefels, d. h. bei 440° und 700° im Verhältniss zu Luft 6,6, also zu Wasserstoff 96. Bei diesen Temperaturen besteht folglich die **Molekel des Schwefels aus 6 Atomen**, ihre Zusammensetzung ist daher S^6. Von der Richtigkeit dieser Folgerung überzeugen die miteinander übereinstimmenden Beobachtungen von Dumas, Mitscherlich, Bineau, Deville. Wenn aber die Schwefeldämpfe noch höher, und zwar **über 800°** bis zu 1080° erhitzt werden, so tritt eine rasche Aenderung in ihrer Dichte ein, indem dieselbe im Verhältniss zu Luft den Werth 2,2 oder 32 im Verhältniss zu Wasserstoff erreicht. Die **Schwefelmolekel** besteht dann, ebenso wie die Molekeln des Sauerstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs und Chlors, aus 2 Atomen Schwefel, was der Molekularformel S^2 entspricht. Diese Aenderung in der Dichte der Schwefeldämpfe wird offenbar durch eine polymere Aenderung des Schwefels bedingt, welche mit der Umwandlung von Ozon O^3 in Sauerstoff O^2 oder besser mit der von Benzol C^6H^6 in Acetylen C^2H^2 verglichen werden kann [11]).

---

schon nach dem Ausdehnungskoëffizienten schliessen, denn derselbe beträgt für flüssigen Schwefel bis zu 150° ungefähr 0,0005 und zwischen 150° bis 250° weniger als 0,0003.

Bei der Zersetzung von in Wasser gelöstem Schwefelwasserstoff durch den galvanischen Strom erscheint der Schwefel am positiven Pole, er besitzt folglich einen elektronegativen Charakter und zeichnet sich durch seine Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff aus. Wenn aber in derselben Weise eine Lösung von schwefliger Säure SO^2 zersetzt wird, so tritt der Schwefel am negativen Pole auf, d. h. er spielt eine elektropositive Rolle nnd erweist sich als unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Der mit Metallen verbundene Schwefel muss die Eigenschaften des im Schwefelwasserstoff enthaltenen Schwefels besitzen, während der mit Chlor verbundene Schwefel analog dem Schwefel sein muss, der in Verbindung mit Sauerstoff im Schwefligsäuregase enthalten ist. Berthelot nimmt daher an, dass die Metallsulfide löslichen Schwefel enthalten und dass in die Zusammensetzung des Chlorschwefels die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modifikation des Schwefels eingeht. Nach Cloëz scheidet sich der Schwefel aus Lösungen sowol in der löslichen, als auch in der unlöslichen Modifikation aus, was hauptsächlich davon abhängt ob die Lösung, aus der die Ausscheidung erfolgt, alkalich oder sauer ist. Wenn man geschmolzenem Schwefel etwas Jod oder Brom zusetzt und ihn dann aus dem Gefässe giesst, so erhält man amorphen Schwefel der sich lange aufbewahren lässt und der in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich ist. Man benutzt dieses Verhalten des Schwefels zur Herstellung von Gegenständen, in welchen der Schwefel längere Zeit hindurch amorph bleiben muss, z. B. zu Schwefel-Scheiben für Elektrisirmaschinen.

11) Es muss an dieser Stelle besonders darauf aufmerksam gemacht werden, dass sowol das Benzol, wie auch das Acetylen bei gewöhnlicher Temperatur existiren, während der Schwefel als S^2 nur bei hohen Temperaturen existenzfähig ist, denn beim Abkühlen geht solcher Schwefel zunächst in S^6 und dann in flüssigen Schwefel über. Wenn es möglich wäre den Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur in beiden Modifikationen zu erhalten, so würde er im Zustande von S^2 ganz andere Eigenschaften aufweisen, als im Zustande von S^6, was analog den weit auseinander gehenden Eigenschaften des gasförmigen Acetylens und des bei 80° siedenden flüssigen Benzols wäre. Der Schwefel im Zustande von S^2 ist wahrscheinlich ein viel niedriger siedender Körper, als die gewöhnliche bekannte Modifikation dessel-

Nach seiner **Verbindungsfähigkeit** zeigt der Schwefel die grösste Aehnlichkeit mit dem Sauerstoff und Chlor, denn er vereinigt sich analog diesen beiden mit fast allen Elementen unter Entwickelung von Licht und Wärme zu Schwefelverbindungen, welche, wie bereits angeführt wurde, den Sauerstoffverbindungen analog sind. Mit den meisten Stoffen verbindet sich übrigens der Schwefel, analog dem Sauerstoffe, nur bei hohen Temperaturen. Bei gewöhnlicher Temperatur geht der Schwefel schon deswegen nicht in Reaktionen ein, weil er ein fester Körper ist; im geschmolzenen Zustande dagegen wirkt er bereits auf die meisten Körper ein: auf Metalle, Halogene; bei etwa 400° verbindet er sich mit Sauerstoff, bei Glühhitze auch mit Kohle, nicht aber mit Stickstoff. Die Beschreibung dieser Reaktionsprodukte folgt weiter unten, nach Betrachtung der Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff und Metallen.

Die meisten Metalle treten beim Schmelzen oder Erhitzen mit Schwefel mit diesem in Verbindung. In Schwefeldämpfen verbrennen die Metalle grösstentheils, wenn sie in Form von feinem Drahte oder Pulver vorliegen. Die direkte Vereinigung des Schwefels mit Wasserstoff erfolgt nur bis zu einer bestimmten Grenze, d. h. sie ist bei bestimmter Temperatur und anderen Bedingungen nicht vollständig; sie geht ohne Explosion und ohne Erhitzung vor sich, denn bei der Temperatur seiner Bildung unterliegt der Schwefel-

---

ben. Unter Benutzung der Methode von Raoult (d. h. nach der Erniedrigung des Gefrierpunktes von Schwefellösungen in Benzol) haben Paterno und Nasini (1888) gefunden, dass die Schwefelmolekeln aus S^8 bestehen. Diese Frage kann übrigens gegenwärtig noch nicht als endgiltig entschieden betrachtet werden.

Ferner muss hier in Betracht gezogen werden, das der Schwefel trotz aller Analogie mit dem Sauerstoff, (welche sich unter anderem auch in der Bildung der Modifikation S^2 äusserst) auch eine Reihe von Verbindungen bilden kann, welche relativ mehr Schwefel enthalten, als die analogen Sauerstoffverbindungen Sauerstoff enthalten. Es sind z. B. Verbindungen von 5 Schwefelatomen mit 2 Atomen Kalium oder mit 1 Baryumatom bekannt. Jedenfalls lässt sich die Fähigkeit des Schwefels mit einer grösseren Anzahl von Atomen in Verbindung zu treten, als dies dem Sauerstoff eigen ist, nicht übersehen. Beim Sauerstoff ist das Ozon O^3 eine sehr unbeständige Form, O^2 dagegen die beständige, während der Schwefel im Zustande von S^2 höchst unbeständig, im Zustande von S^6 aber beständig ist. Bemerkenswerth ist es sodann, dass die höhere Oxydationsstufe des Schwefels H^2SO^4 gleichsam der komplexen Zusammensetzung desselben entspricht, wenn man nämlich dieses Hydrat als S^6 betrachtet, wo vier Schwefelatome durch Sauerstoff und ein Atom durch zwei Wasserstoffatome ersetzt sind. Den Verbindungsformen des Schwefels: K^2SO^4, $K^2S^2O^3$, K^2S^5, BaS^5 und vielen anderen entsprechen keine Analoga unter den Sauerstoffverbindungen. In dieser Fähigkeit des Schwefels viele Atome anderer Körper zu binden offenbaren sich dieselben Kräfte, welche das Zusammentreten vieler Schwefelatome zu komplexen Molekeln veranlassen. Es lässt sich dies auch an anderen Beispielen ersehen: Sauerstoff bildet H^2O und H^2O^2 und im freien Zustande O^2 und O^3, Chlor dagegen nur HCl und im freien Zustande Cl^2, während Schwefel H^2S, H^2S^3 und H^2S^5 bildet, weil er im freien Zustande aus S^2 und aus S^6 bestehen kann. Wenn Wasserstoffhyperoxyd eine atomistische Aehnlichkeit mit O^3 zeigt, so muss auch H^2S^5 in atomistischer Beziehung S^6 ähnlich sein.

wasserstoff, H^2S, schon der Zersetzung, d. h. er dissoziirt leicht [12]). Es wiederholt sich also beim Schwefelwasserstoff dasselbe, wie beim Wasser, nur sind hier die Temperaturgrenzen, in welchen die Anziehung zwischen H^2 und S beginnt und aufhört, viel enger, als beim Sauerstoff und Wasserstoff. Die Temperatur, bei der sich Schwefel und Wasserstoff zu verbinden beginnen, ist, wie in vielen anderen Fällen, dieselbe, bei der die Dissoziation beginnt. **Schwefelwasserstoff** H^2S entsteht daher in geringer Menge beim direkten Erhitzen eines Gemisches von Schwefeldämpfen mit Wasserstoff. Uebrigens darf die Temperatur hierbei nicht zu hoch sein, denn dann findet vollständige Zersetzung statt, aber auch bei relativ niedrigen Temperaturen entsteht bei der direkten Vereinigung von Schwefel mit Wasserstoff immer nur wenig Schwefelwasserstoff. Analog allen anderen Wasserstoffverbindungen [13]) kann auch der Schwefelwasserstoff leicht durch doppelte Umsetzung aus den entsprechenden Metallsulfiden erhalten werden, wenn in letzteren das Metall beim Einwirken von Säuren durch Wasserstoff ersetzt wird. Metallsulfide (Schwefelmetalle) lassen sich meist leicht darstellen, einige derselben kommen schon in der Natur vor. Bei der Einwirkung von nicht flüchtigen Säuren auf Metallsulfide entstehen, durch doppelte Umsetzung, Schwefelwasserstoff und das Salz der einwirkenden Säure: $M^2S + H^2SO^4 = H^2S + M^2SO^4$. Es ist übrigens sehr charakteristisch, dass nicht alle Metallsulfide und nicht mit allen Säuren

---

12) Bei der Bildung von K^2S (d. h. bei der Vereinigung von 32 Th. Schwefel mit 78 Th. Kalium) werden 100 Tausend W. E. entwickelt, beinahe ebenso viel wie bei der Vereinigung des Schwefels mit der äquivalenten Natriummenge. Die Bildungswärme der Sulfide des Ca und Sr beträgt gegen 90 Taus. W. E., des Zn und Cd ungefähr 40 Taus., des Fe, Co und Ni ungefähr 20 Taus. Bei der Vereinigung des Schwefels mit Kupfer, Blei und Silber ist die Wärmeentwickelung geringer. Nach den Bestimmungen von Thomsen beträgt die Wärmeentwickelung der Reaktion J^2, Aq, H^2S = 21830 cal. d. h. bei der Vereinigung von 254 g Jod mit 34 g Schwefelwasserstoff in Gegenwart überschüssigen Wassers wird eine solche Wärmemenge entwickelt, die 21830 g Wasser um 1° erwärmen könnte. Da nun die Bildungswärme der Reaktion (J^2, H^2, Aq) = 26342 cal. ist, so ergibt sich für die Reaktion (H^2, S) = 4512 cal. Die Bildungswärme bei der Vereinigung von Metalloiden mit Wasserstoff beträgt nach den Ausführungen von Thomsen: (H, Cl) = 22001; (H, Br) = 8440; (H, J) = — 6036 (es findet Absorption von Wärme statt); (O, H^2) = 68357; (N, H^3) = 26707; (C, H^4) = 20420; (C^2, H^4) = 10880; (C^2, H^2) = —55010. In Bezug auf die Wärmetönung bei der Vereinigung mit Wasserstoff lässt sich bis jetzt nur sagen, dass in jeder Gruppe die Metalloide mit kleinen Atomgewichten (C, N, O, Cl) bei dieser Vereinigung Wärme entwickeln, während die Metalloide mit hohem Atomgewichte (As?, Se, Te?, J) entweder nur wenig Wärme entwickeln oder sogar Wärme absorbiren.

13) Wenn man zu Schwefel, den man in einem Kolben geschmolzen und fast bis zur Siedetemperatur erhitzt hat, tropfenweise schweres Schmieröl (aus Naphta) vom spez. Gewichte 0,9 zusetzt, so findet nach Lidow eine regelmässige Entwickelung von Schwefelwasserstoff statt, was analog der Einwirkung von Br und J auf Paraffin und ähnliche Oele ist, wobei HBr und HJ entstehen (Kap. 11). Sogar beim Kochen von Schwefel mit Wasser bildet sich eine geringe Menge von H^2S.



(die in Lösung angewandt werden) Schwefelwasserstoff entwickeln, während z. B. alle kohlensauren Salze beim Einwirken aller Säuren CO^2 entwickeln. Schwefelsäure entwickelt Schwefelwasserstoff nur aus den Metallsulfiden, welche ein Metall enthalten, das Säuren unter Entwickelung von Wasserstoff zersetzen kann. Zink, Eisen, Calcium, Magnesium, Mangan, Kalium, Natrium und and. bilden Metallsulfide, welche mit H^2SO^4 Schwefelwasserstoff entwickeln, während die Metalle selbst aus Säuren Wasserstoff ausscheiden [14]). Metalle, welche mit Säuren keinen Wasserstoff entwickeln, bilden Schwefelverbindungen, die gewöhnlich auf Säuren nicht einwirken d. h. mit Säuren keinen Schwefelwasserstoff entwickeln; zu solchen Verbindungen gehören die Sulfide des Bleis, Silbers, Kupfers, Quecksilbers, Zinns und and. Der Prozess der Bildung von Schwefelwasserstoff beim Einwirken von Säuren auf Schwefelmetalle lässt sich daher als eine Erscheinung betrachten, bei welcher Wasserstoff sich im Entstehungszustande mit dem Schwefel eines Metallsulfides verbindet. Diese Vorstellung ist um so zulässiger, als alle

14) Die Sache ist übrigens ihrem Wesen nach viel komplizirter. ZnS z. B. entwickelt mit Schwefelsäure und mit Salzsäure H^2S, während es mit Essigsäure nicht reagirt und von Salpetersäure oxydirt wird. Eisenmonosulfid FeS scheidet mit Säuren Schwefelwasserstoff aus, Eisendisulfid FeS^2 dagegen tritt mit schwachen Säuren nicht in Reaktion. Letzteres wird unter anderem von dem Zustande bedingt, in welchem sich das Eisendisulfid befindet: als natürlicher Eisenkies erscheint dasselbe als eine krystallinische, massive, sehr dichte Substanz, die in Wasser vollkommen unlöslich ist. Auf solche Metallsulfide wirken nun Säuren überhaupt sehr schwierig ein. Wenn z. B. Schwefelzink durch doppelte Umsetzung als weisses Pulver erhalten wird, so entwickelt es mit Säuren sehr leicht Schwefelwasserstoff. In dieser Form entsteht es auch beim direkten Zusammenschmelzen von Zink und Schwefel; während das in der Natur vorkommende Schwefelzink, die Zinkblende, eine massive, metallisch glänzende Masse bildet, welche durch Schwefelsäure gar nicht oder nur kaum zersetzt wird.

Sodann wird das Verhalten der Metallsulfide zu Säuren durch die Einwirkung des Wasers komplizirt, denn dasselbe erweist sich bei verschiedener Konzentration oder ungleichem Wassergehalte als durchaus verschieden. Das bekannteste der hierher gehörenden Beispiele bietet das Schwefelantimon Sb^2S^3, welches selbst in Form des natürlichen Antimonglanzes durch starke Salzsäure, die nicht mehr Wasser enthält, als der Formel $HCl6H^2O$ entspricht, unter Entwickelung von H^2S zersetzt wird, während schwache Salzsäure keine Einwirkung ausübt; bei überschüssigem Wasser verläuft die Reaktion entsprechend der Gleichung: $2SbCl^3 + 3H^2S = Sb^2S^3 + 6HCl$, während in Gegenwart von wenig Wasser gerade die entgegengesetzte Reaktion eintritt. Es offenbart sich hier der Einfluss des Wassers, die Affinität zu demselben, was auch durch die thermochemischen Daten zum Ausdruck gebracht wird (vergl. Kap. 10. Anm. 27).

Dass PbS in Säuren unlöslich, ZnS in HCl löslich, dagegen in Essigsäure unlöslich ist, dass CaS selbst durch Kohlensäure zersetzt wird u. s. w., alle diese Eigenthümlichkeiten entsprechen den Wärmemengen, welche bei der Oxydation von H^2S und beim Einwirken von Säuren entwickelt werden, wie dies aus den Beobachtungen von Favre und Silbermann und den Zusammenstellungen von Berthelot hervorgeht (vergl. hierüber die Comptes-Rendus der Pariser Akademie der Wissenschaften 1870).

Bedingungen, unter denen Schwefelwasserstoff entsteht, vollkommen analog denjenigen sind, unter denen die Bildung des Wasserstoffs selbst erfolgt. Die gewöhnliche Darstellungsmethode von Schwefelwasserstoffgas beruht auf der Einwirkung von **Schwefelsäure auf Schwefeleisen**, wozu dieselben Apparate benutzt werden, wie zur Darstellung von Wasserstoff, nur dass an Stelle von metallischen Eisen oder Zink, Eisen- oder Zinksulfid angewandt wird. Die Reaktion zwischen Eisensulfid und Schwefelsäure geht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und zwar unter derselben unbedeutenden Entwickelung von Wärme, wie auch die Gewinnung von Wasserstoff: $FeS + H^2SO^4 = FeSO^4 + H^2S$ [15]).

In der Natur entsteht der Schwefelwasserstoff auf verschiedene Weise, meist aber bei der Zersetzung von Eiweissstoffen (Albuminen), welche, wie bereits angeführt wurde, Schwefel enthalten. Ferner bildet er sich bei der reduzirenden Einwirkung organischer Stoffe auf schwefelsaure Salze und beim Einwirken von Wasser und Kohlensäure auf die Schwefelmetalle, welche bei dieser Reduktion entstehen können. Drittens, erscheint der Schwefelwasserstoff bei vulkanischen Ausbrüchen. Obgleich nun der Schwefelwasserstoff in der Natur zwar nur in geringen Mengen aber überall auftritt, so verschwindet er bald aus der Luft, da er durch oxydirende Agentien leicht zersetzt wird. Viele Mineralwasser enthalten H^2S und besitzen dann den eigenthümlichen Geruch der sogen. Schwefelquellen.

Der Schwefelwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas von äusserst unangenehmem Geruche. Wie aus seiner Zusammensetzung H^2S hervorgeht, ist er 17mal schwerer als Wasserstoff, also etwas schwerer als Luft. Bei einer Temperatur von ungefähr -74^0 **verflüssigt sich** der Schwefelwasserstoff; bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Verflüssigung unter einem Drucke von 10—15 Atmosphären; bei -85^0 erstarrt er zu einer festen krystallinischen Substanz. Verflüssigter Schwefelwasserstoff lässt sich am bequemsten durch Zersetzen von Wasserstoffhypersulfid

---

15) Zur Darstellung von **Schwefeleisen**, FeS, (Eisensulfid) bringt man Eisenstücke, die man vorher bis auf Weissgluth erhitzt, mit Schwefel zusammen. Die Vereinigung erfolgt hierbei unter Entwickelung von Wärme und das entstehende Schwefeleisen schmilzt. Dasselbe ist eine schwarze, leicht schmelzbare, in Wasser unlösliche Substanz. Feuchtes Schwefeleisen wird durch den Sauerstoff der Luft zu Eisenvitriol $FeSO^4$ oxydirt. Schwefeleisen, das noch freies Eisen enthält, entwickelt beim Einwirken auf Schwefelsäure zugleich mit H^2S auch Wasserstoff. Die genauere Beschreibung der Darstellung des als Reagenz im Laboratorium so häufig benutzten Schwefelwasserstoffs können wir hier unterlassen, erstens weil die Methoden dieselben sind, nach welchen Wasserstoff gewonnen wird, und zweitens, weil diese Methoden in den Lehrbüchern der analytischen Chemie beschrieben werden. An Stelle von FeS lässt sich bequem CaS oder ein Gemisch von CaS mit MgS anwenden. Sehr passend ist eine Lösung von $MgSH^2S$, denn dieselbe entwickelt bei 60^0 einen regelmässigen Strom von reinem H^2S.



beim Erhitzen in Gegenwart von wenig Wasser darstellen. Zu diesem Zwecke benutzt man ein knieförmiges Rohr, wie es beim Ammoniak beschrieben wurde (Seite 276), in dessen einen Schenkel man Wasserstoffhypersulfid mit etwas Wasser bringt. Beim Erhitzen zersetzt sich das Hypersuflid zu Schwefel und Schwefelwasserstoff, welcher sich nun in dem abzukühlenden Schenkel des Rohrs zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. Die Verflüssigung des Schwefelwasserstoffs steht offenbar mit seiner Löslichkeit in Zusammenhang. Ein Volum Wasser löst bei 0° 4,37 Volum Schwefelwasserstoff, bei 10° — 3,58 Volume und bei 20° — 2,9 Volume [16]).

Die Lösung röthet Lackmuspapier, jedoch nur sehr schwach. Das Schwefelwasserstoffgas besitzt nicht nur einen unangenehmen Geruch, sondern ist sogar giftig. Die Beimengung von einem Theile des Gases auf 1500 Theile Luft ist für Vögel bereits tödtlich. Säugethiere sterben in einer Atmosphäre, die $^{1}/_{200}$ Schwefelwasserstoff enthält.

Beim Einwirken von Hitze oder von elektrischen Funken zersetzt sich der Schwefelwasserstoff leicht in seine Bestandtheile. Es ist daher begreiflich, dass er auch durch viele Substanzen, die eine bedeutende Affinität zu Wasserstoff und Schwefel besitzen, zersetzt wird. Viele Metalle scheiden mit Schwefelwasserstoff Wasserstoff aus [17]), so dass der Schwefelwasserstoff in dieser Beziehung die Eigenschaften einer Säure aufweist, z. B.: $2H^2S + Sn = 2H^2 + SnS^2$. Diese Reaktion lässt sich zur Bestimmung der Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffs benutzen, da bei derselben aus einem gegebenen Volum Schwefelwasserstoff das gleiche Volum an Wasserstoff erhalten wird. Andererseits wird der Schwefel-

16) Noch löslicher als in Wasser ist der Schwefelwasserstoff in Alkohol: ein Volum des letzteren löst bei gewöhnlicher Temperatur bis zu 8 Volumen des Gases. Schwefelwasserstoff-Lösungen in Wasser und in Alkohol zersetzen sich bald, namentlich wenn sie in offenen Gefässen aufbewahrt werden, denn beide Lösungsmittel lösen allmählich aus der Luft Sauerstoff, welcher dann auf den Schwefelwasserstoff in der Weise einwirkt, dass er ihn in Wasser und Schwefel zersetzt. Diese Zersetzung kann an der Luft so weit gehen, dass die Lösung zuletzt keine Spur von Schwefelwasserstoff enthalten wird. Lösungen von Schwefelwasserstoff in Glycerin zersetzen sich viel langsamer und können daher ziemlich lange aufbewahrt werden. Analog den Hydraten, welche viele verflüssigte Gase bilden, erhielt Forcrand das Hydrat H^2S16H^2O. Nach Cailletet und Forcrand zersetzt sich dieses Krystallhydrat selbst unter Druck schon bei 30°.

17) Einige Metalle scheiden aus Schwefelwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff aus. In dieser Weise wirken viele leichte Metalle ein und unter den schweren — Kupfer und Silber. Silberne Gegenstände schwärzen sich daher, wenn sie mit Schwefelwasserstoffgas in Berührung kommen (Schwefelsilber ist schwarz). Quecksilber zersetzt Schwefelwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch nur langsam, so dass man Schwefelwasserstoff wol über Quecksilber auffangen, nicht aber aufbewahren kann. Zn und Cd wirken beim Erhitzen auf Schwefelwasserstoff ein, jedoch nicht vollständig.



wasserstoff durch Sauerstoff [18]), Chlor [19]) und sogar Jod zersetzt, denn diese Elemente entziehen ihm den Wasserstoff und treten an die Stelle des Schwefels, der hierbei in Freiheit gesetzt wird, z. B. $H^2S + Br^2 = 2HBr + S$. An keiner anderen Wasserstoffverbindung lässt sich so leicht wie am Schwefelwasserstoff die **Zersetzung** sowol des Wasserstoffs, als auch des mit diesem verbundenen Elementes demonstriren. Es weist dies auf die schwache Bindung zwischen den den Schwefelwassertoff bildenden Elementen hin. Verbindungen, welche viel und sich leicht ausscheidenden Sauerstoff enthalten, bewirken auch ausserordentlich leicht die Ausscheidung des Schwefels aus dem Schwefelwasserstoff. In dieser Weise wirken z. B. salpetrige Säure, Chromsäure, selbst Eisenoxyd und ähnliche höhere Oxyde. Wenn Schwefelwasserstoff z. B. in eine Lösung von Chromsäure oder in eine saure Lösung von Eisenoxyd eingeleitet wird, so oxydirt der Sauerstoff der gelösten Stoffe den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs zu Wasser und der **Schwefel scheidet sich im freien Zustande aus.** Der Schwefelwasserstoff wirkt also wie ein **Reduktionsmittel** durch den in ihm enthaltenen Wasserstoff. Durch Schwefelwasserstoff werden die Salze der Ueberjod- und Ueberchlorsäure, der unterchlorigen und vieler anderen Säuren reduzirt, indem der Sauerstoff dieser Säuren hauptsächlich auf den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs einwirkt; wenn aber das Oxydationsmittel im Ueberschuss vorhanden ist, so kann sich auch ein Theil des Schwefels zu Schwefelsäure oxydiren. Bei chemischen Untersuchungen wird die reduzirende Wirkung des Schwefelwasserstoffs sehr häufig zur Darstellung niederer Oxydationsstufen und zur Ueberführung mancher Sauerstoffverbindungen in Wasserstoffverbindungen benutzt; die höheren Stickstoffoxyde z. B. werden durch Schwefelwasserstoff in Ammoniak übergeführt und die Nitroverbindungen, wenn sie in alkalischer Lösung vorliegen, in Ammoniakderivate. Zu derselben Art von Erscheinungen gehört auch die Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Schwefligsäuregas, wobei als Hauptprodukte Schwefel und Wasser auftreten: $2H^2S + SO^2 = 2H^2O + S^3$.

Der Säurecharakter des Schwefelwasserstoffs offenbart sich in seiner Einwirkung auf Alkalien und Salze. Bleioxyd und dessen Salze z. B. bilden mit Schwefelwasserstoff Wasser oder Säure (wenn

18) Entzündet man H^2S, der aus einer feinen Oeffnung in die Luft ausströmt, so verbrennt er zu SO^2 und H^2O. Wenn er dagegen bei begrenztem Luftzutritt entzündet wird (z. B. an der Mündung eines mit Schwefelwasserstoff gefüllten Cylinders), so verbrennt nur der Wasserstoff, dessen Affinität zum Sauerstoff grösser als die des Schwefels ist, denn Wasserstoff entwickelt bei seiner Verbrennung eine viel grössere Wärmemenge, als Schwefel. Die Verbrennung des Schwefels ist in dieser Beziehung analog der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen.

19) Hierdurch erklärt es sich, dass durch Chlor und Chlorkalk der unangenehme Schwefelwasserstoffgeruch vernichtet wird. Ueber die Wechselwirkung zwischen H^2S und J vergl. Seite 544.



ein Salz vorlag) und Schwefelblei: $PbX^2 + H^2S = PbS + 2HX$. Die Reaktion geht sogar in Gegenwart starker Säuren vor sich, da das Schwefelblei zu den Sulfiden gehört, die der Einwirkung von Säuren nicht unterliegen. Man benutzt diese Reaktion zur Darstellung vieler Säuren, die man zu diesem Zwecke zunächst in das entsprechende Bleisalz überführt. Ameisensaures Blei z. B. bildet mit Schwefelwasserstoff Ameisensäure und Schwefelblei: $C^2H^2PbO^4 + H^2S = PbS + 2CH^2O^2$. In derselben Weise wirkt aber der Schwefelwasserstoff auch auf viele den Metallen entsprechende Säuren, wenn: 1-tens, die Säure nicht reduzirt wird; 2-tens, wenn die dem Säureanhydride entsprechende Schwefelverbindung in Wasser unlöslich ist (beim Einwirken in wässriger Lösung); 3-tens, wenn kein Alkali zugegen ist, auf welches der Schwefelwasserstoff und die Säure sogleich einwirken könnten; 4-tens, wenn die Schwefelverbindung durch Wasser nicht zersetzt wird. Es scheidet sich z. B. aus Lösungen von arseniger Säure beim Einwirken von Schwefelwasserstoff ein Niederschlag von Schwefelarsen As^2S^3 aus. Diese Fällung findet auch in Gegenwart von Säuren statt, da das Schwefelarsen durch Säuren nicht zersetzt wird. Die Zersetzung erfolgt nach demselben Typus wie die von Basen, indem Schwefel und Sauerstoff sich gegenseitig ersetzen: $RO^n + nH^2S = RS^n + nH^2O$. Zu den Säureanhydriden entsprechenden Schwefelverbindungen, welche durch Wasser zersetzt werden und infolge dessen in Gegenwart von Wasser nicht entstehen können, gehören z. B. die Schwefelverbindungen des Phosphors [20]).

20) Schwefeltetraphosphid P^4S erhält man durch Zusammenschmelzen von gewöhnlichem Phosphor mit Schwefel unter Wasser im richtigen Mengenverhältniss als eine ölige Flüssigkeit, die bei 0° erstarrt, ohne Zersetzung destillirt, an der Luft jedoch raucht und sich entzündet. Aehnliche Eigenschaften besitzt auch das Schwefeldiphosphid P^2S. Bei der Bildung dieser Verbindungen findet eine geringe Wärmeentwickelung statt und es ist anzunehmen, dass sie direkt aus Phosphor- und Schwefelmolekeln als solchen bestehen. Wenn aber die Menge des Schwefels vergrössert wird, so geht die Vereinigung mit Phosphor unter so bedeutender Temperaturerhöhung vor sich, dass sogar Explosion erfolgen kann. Es wird daher, um die Reaktion gefahrlos zu machen, rother Phosphor mit Schwefelpulver innig gemischt und in einer Atmosphäre von CO^2 erwärmt. Auf diese Weise sind die folgenden Sulfide erhalten worden: das Phosphorsesquisulfid P^4S^3, welches in der Luft und in Wasser beständig ist, sich in Schwefelkohlenstoff löst, in Prismen krystallisirt und bei 165° schmilzt (nach Rebs); das **Phosphortrisulfid** P^2S^3—das Analogon von P^2O^3 und das **Phosphorpentasulfid** P^2S^5, das dem Pentoxyde P^2O^5 entspricht. Das Trisulfid erscheint als eine gelbe krystallinische Masse, die in CS^2 wenig löslich, schmelzbar und flüchtig ist; durch Wasser wird es in H^2S und PH^3O^3 zersetzt und mit K^2S bildet es Thiosalze, wie auch die höhere Verbindungsstufe P^2S^5. Dieses Phosphorpentasulfid ähnelt dem Trisulfide, zersetzt sich mit Wasser zu PH^3O^4 und H^2S und zeigt in Vielem eine gewisse Analogie mit PCl^5. Ausserdem ist die Verbindung PS^2 bekannt, deren Dampfdichte (wie es scheint) auf die Molekel P^3S^6 hinweist.



Die Metallsulfide, welche den Metalloxyden entsprechen, besitzen je nach dem Charakter der letzteren entweder schwach alkalische oder schwach saure Eigenschaften und können infolge dessen mit einander in Verbindung treten und salzartige Substanzen bilden, d. h. Salze, in denen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Der Schwefelwasserstoff, der also die Eigenschaften einer schwachen Säure [21]) und zugleich auch die Eigenschaften des Wassers besitzt, bildet den Typus von Schwefelverbindungen, welche beim Einwirken von Schwefelwasserstoff ebenso entstehen können, wie Oxyde beim Einwirken von Wasser. Da aber der Schwefelwasserstoff auch Säureeigenschaften besitzt, so verbindet er sich leicht mit basischen Metallsulfiden. Es existirt z. B. eine

---

Dem Phosphoroxychlorid entspricht das **Phosphorsulfochlorid** $PSCl^3$—eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 124° siedet und das spezifische Gewicht 1,63 besitzt; an der Luft raucht sie und wird durch Wasser zersetzt: $PSCl^3+4H^2O=PH^3O^4+H^2S+3HCl$. Man erhält es: durch Einwirken von H^2S auf PCl^5, wobei ausser $PSCl^3$ auch 2HCl entsteht, sodann durch vorsichtiges Einwirken von Phosphor auf Chlorschwefel: $2P+3S^2Cl^2=2PSCl^3+4S$ und durch Einwirken von PCl^5 auf einige Schwefelverbindungen, z. B. auf Sb^2S^3. Endlich entsteht das Phosphorsulfochlorid auch bei der Reaktion: $3PCl^3+SOCl^2=PCl^5+POCl^3+PSCl^3$, welche auf die reduzirenden Eigenschaften des Phosphortrichlorids hinweist. Letztere treten mit besonderer Deutlichkeit in der Reaktion: $SO^3+PCl^3=SO^2+POCl^3$ hervor. Thorpe und Rodger erhielten (1889) durch Erhitzen von $3PbF^2$ mit P^2S^5 Phosphorsulfofluorid PSF^3 als ein farbloses, an der Luft sich selbst entzündendes Gas.

21) Zur Charakteristik der sauren Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs ist es von besonderer Wichtigkeit zu beachten, dass derselbe, ebenso wie das Wasser, die alkalischen Eigenschaften der ätzenden Alkalien nicht sättigt, denn durch Einwirken von Schwefelwasserstoff auf Kalilauge lässt sich unter keinen Umständen eine neutrale Flüssigkeit erhalten. Man erhält hierbei nur ein saures Salz in Lösung: $KHO+H^2S=KHS+H^2O$; dass die Bildung des neutralen Salzes: $2KHO+H^2S=K^2S+2H^2O$ nicht stattfindet, ergibt sich aus Folgendem. Leitet man nämlich in Kalilauge so viel Schwefelwasserstoff, als absorbirt werden kann, so erfolgt infolge der Bildung von KHS Wärmeentwickelung. Wenn dann zur erhaltenen Lösung noch Kalilauge zugesetzt wird, so findet keine Entwickelung von Wärme statt, während beim Versetzen einer Lösung von saurem schwefelsaurem Kalium oder von saurem kohlensaurem Natrium mit Alkalilauge Wärme entwickelt wird. Hieraus folgt jedoch nicht (wie Thomsen annimmt), dass H^2S eine einbasische Säure ist, denn K^2S wird durch Wasser zersetzt und zur Bildung von K^2S müssen mit einander sehr ähnliche Körper in Wechselwirkung treten ($KHS+KHO=K^2S+H^2O$), wobei fast keine Wärmeentwickelung stattfindet, was z. B. auch bei doppelten Umsetzungen von Salzen der Fall ist. Ausserdem müssen die bei der Reaktion entstehenden Körper K^2S und H^2O zweifellos mit einander reagiren, was der Absorption von Wärme nur förderlich sein kann, wenn bei der Reaktion zwischen KHS und KHO wirklich Wärme entwickelt wird. Ferner ist in Betracht zu ziehen, dass Kaliumoxyd K^2O und analoge wasserfreie Oxyde in Lösungen gleichfalls nicht existiren können und daher, wenn sie entstehen, immer sofort mit dem Wasser in Reaktion treten und KHO und analoge Hydrate bilden werden. In diesem Sinne zerfällt auch das Kaliumsulfid K^2S, wenn es sich in wässriger Lösung bildet, sofort in Aetzkali und das saure Salz: $K^2S+H^2O=KHO+KHS$. Das Sulfid K^2S entspricht im festen Zustande dem Oxyde K^2O, das gleichfalls in Lösung nicht existirt.

Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Schwefelkalium: $2KHS = K^2S + H^2S$, welche dem Kalihydrate analog ist, während Verbindungen von H^2S mit Sulfiden, die Säuren entsprechen, nicht oder fast nicht existiren. Der Schwefelwasserstoff entspricht auf diese Weise den Metallsulfiden, welche als Salze des Schwefelwasserstoffs oder als Metalloxyde, in denen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, betrachtet werden können. Die Metallsulfide weisen in Bezug auf ihre Löslichkeit in Wasser im Allgemeinen dieselben Unterschiede auf, wie auch die Oxyde. Die Oxyde der Alkali- und einiger Erdalkalimetalle lösen sich in Wasser, dagegen sind die Oxyde fast aller anderen Metalle in Wasser unlöslich. Dieselbe Löslichkeit zeigen auch die Metallsulfide, denn die Sulfide der Alkali- und Erdalkalimetalle sind in Wasser löslich, während alle anderen Sulfide unlöslich sind. Metalle wie Aluminium, deren Oxyde, z. B. Al^2O^3, intermediäre Eigenschaften besitzen und die mit schwachen Säuren keine Verbindungen bilden, wenigstens nicht auf nassem Wege, geben auf diesem Wege auch keine Sulfide, dieselben können jedoch auf indirektem Wege erhalten werden. Die Sulfide der anderen Metalle entstehen, namentlich wenn sie in Wasser unlöslich sind auch in wässrigen Lösungen. Die Salze dieser Metalle bilden durch doppelte Umsetzung mit Schwefelwasserstoff oder mit einem löslichen Metallsulfide das entsprechende unlösliche Sulfid; aus einem Bleisalz z. B. wird durch Schwefelwasserstoff Bleisulfid gefällt. Die Ausscheidung des Metalls als Sulfid erfolgt aber nur in dem Falle, wenn das Metallsulfid in Säuren unlöslich ist, wie z. B. das Bleisulfid, was dadurch bedingt wird, dass beim Einwirken von Schwefelwasserstoff auf die Salze solcher Metalle zugleich mit dem Sulfide auch die entsprechende Säure im freien Zustande auftreten muss. Wenn Schwefelwasserstoff, H^2S, z. B. auf das Metall M, das als Salz von der Zusammensetzung MX^2 vorliegt, einwirkt, so entsteht neben dem Sulfide MS auch die Säure 2HX [22]).

Es werden also die in Wasser unlöslichen Sulfide solcher Metalle, wie Zink, Eisen, Mangan und andere, deren Sulfide mit Säuren reagiren, aus den Salzen dieser Metalle durch Schwefel-

22) Schulze entdeckte (1882), dass viele Metallsulfide, welche für vollkommen unlöslich gehalten wurden, unter gewissen Bedingungen in Wasser sehr unbeständige Lösungen bilden können (vergl. Seite 111. Anm. 57). Auch viele Oxyde (Kieselerde, Thonerde, Zinnoxyd, Molybdänsäure und and.) können im kolloidalen Zustande in Lösung erhalten werden. Ueberhaupt berechtigt die Allgemeinheit dieser Erscheinungen zu erwarten, dass durch weitere systematische Untersuchungen in dieser Richtung man auch zu allgemeinen Folgerungen gelangen wird. Schwefelarsen lässt sich sehr leicht als Hydrosol in Lösung erhalten. Wenn CuX^2- oder CdX^2-Salze durch Schwefelammon gefällt und die Niederschläge ausgewaschen werden, so können CuS und CdS leicht in Lösung gehen, aus der sie durch Versetzen mit irgend einem anderen Salze wieder gefällt werden.



wasserstoff desswegen nicht gefällt, weil die Säure, die bei der Reaktion frei wird, das etwa entstehende Sulfid wieder löst. Die Reaktion: $FeCl^2 + H^2S = FeS + 2HCl$ und ähnliche können nicht stattfinden, weil das Sulfid (das Schwefeleisen z. B.) in der Säure löslich ist. Das Sulfid Sb^2S^3 wird durch schwache Salzsäure nicht zersetzt, wol aber durch konzentrirte, infolge dessen die Reaktion zwischen $SbCl^3$ und H^2S in Gegenwart eines Ueberschusses an starker HCl-Lösung unvollständig ist, während beim Verdünnen mit Wasser und in Gegenwart von wenig HCl die Reaktion: $2SbCl^3 + 3H^2S = Sb^2S^3 + 6HCl$ bis zu Ende geht. Die Metallsulfide, die durch Säuren zersetzt werden, lassen sich auf nassem Wege durch doppelte Umsetzungen der entsprechenden Salze nicht mit H^2S, sondern mit einem löslichen Metallsulfide, z. B. mit Schwefelammonium oder Schwefelkalium, darstellen. weil dann keine freie Säure, sondern zugleich mit dem unlöslichen Sulfide das Salz des Metalles (Kalium oder Ammonium) entsteht, das als lösliches Sulfid angewandt wurde; z. B.: $FeCl^2 + K^2S = FeS + 2KCl$ [23]).

---

23) Diese Reaktion lässt sich auch durch die folgende Gleichung ausdrücken: $FeCl^2 + 2KHS = FeS + 2KCl + H^2S$. Da aber der Schwefelwasserstoff an der Reaktion nicht theilnimmt, so wird die Bildung der Metallsulfide gewöhnlich in der Weise zum Ausdruck gebracht, dass der aus KHS oder NH^4HS entstehende Schwefelwasserstoff nicht in Betracht gezogen wird. Zur Reaktion wird gewöhnlich nicht Schwefelkalium, sondern Schwefelammonium oder richtiger Ammoniumsulfhydrat $(NH^4)HS$ benutzt, damit in der Lösung zugleich mit dem Metallsulfide nicht ein Salz des nicht flüchtigen Alkalimetalles, sondern ein Ammoniumsalz entstehe, welches durch Eindampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes immer leicht zu entfernen ist. Die Einwirkung des Schwefelammoniums erfolgt z. B. nach der Gleichung: $FeCl^2+(NH^4)^2S = FeS+2NH^4Cl$ oder $FeCl^2 +2(NH^4)HS = FeS+2NH^4Cl + H^2S$.

Die Metallsulfide lassen sich auf diese Weise in drei Hauptgruppen theilen: in solche, die **in Wasser löslich**, solche, **die unlöslich sind**, die aber mit Säuren reagiren, und endlich solche, die **sich weder in Wasser noch in Säuren lösen**. Letztere können wiederum in zwei Gruppen getheilt werden: in Sulfide, die Basen oder basischen Oxyden entsprechen und infolge dessen Alkalisulfiden gegenüber nicht die Rolle von Säuren spielen und sich auch in Alkalisulfiden nicht lösen können, und in Sulfide von saurem Charakter, welche sich in Alkalisulfiden zu Salzen lösen, in denen sie die Rolle der Säure spielen. Zu dieser letzteren Gruppe gehören die Sulfide von Metallen, deren entsprechende Oxyde selbst sehr schwache basische, aber scharf hervortretende saure Eigenschaften besitzen. Es muss übrigens bemerkt werden, dass nicht allen Metallsäuren Schwefelverbindungen entsprechen und zwar schon desswegen, weil einige Säuren durch Schwefelwasserstoff reduzirt werden, was namentlich dann der Fall ist, wenn ihre niederen Oxydationsstufen einen basischen Charakter besitzen. Zu diesen Säuren gehören z. B. die Säuren des Chroms, Mangans und and.; Schwefelwasserstoff führt sie in die basischen niederen Oxyde über. Basen, welche mit so schwachen Säuren, wie CO^2 und H^2S nicht in Verbindung treten, bilden mit Schwefelammon (ebenso wie mit kohlensauren Salzen) Niederschläge von Hydraten; in dieser Weise reagirt z. B. die Thonerde in ihren Salzen, denn das Schwefelaluminium Al^2S^3 wird durch Wasser zersetzt. MgS bildet mit Wasser: $Mg(SH)^2 + MgH^2O^2$. Dieses verschiedene Verhalten der Metalle zu Schwefelwasserstoff ergibt ein sehr werthvolles Mittel zur

Die **Metallsulfide** (Schwefelmetalle) entstehen nicht nur bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Salze oder Oxyde, sondern auch durch direkte Vereinigung der Metalle mit Schwefel beim Erhitzen, Zusammenschmelzen u. s. w., wie auch nach vielen anderen Methoden. Zu den allgemeinen Bildungsweisen der Metallsulfide gehört ihre Darstellung aus schwefelsauren Salzen durch Glühen mit Kohle und ähnlichen Reduktionsmitteln. Die Kohle entzieht hierbei diesen Salzen Sauerstoff und veranlasst die Entstehung der Sulfide. Aus schwefelsaurem Natrium Na^2SO^4 z. B. entsteht beim Glühen mit Kohle Schwefelnatrium Na^2S, während Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid entweichen. Metallsulfide entstehen ferner beim Erhitzen von Metallen oder Metalloxyden in den Dämpfen vieler Schwefelverbindungen, z. B. von Schwefelkohlenstoff, wobei der Kohlenstoff des letzteren mit dem Sauerstoffe des Oxydes und der Schwefel mit dem Metalle in Verbindung tritt. Bei dieser Darstellungsweise erscheinen viele Metallsulfide nicht selten in krystallinischer Form und mit den Eigenschaften wie sie in der Natur vorkommen. Ausserden unterliegen die Metallsulfide folgenden

---

Trennung der Metalle von einander und wird auch bei chemischen Untersuchungen, besonders **in der chemischen Analyse** benutzt. Wenn z. B. gleichzeitig Metalle der ersten und dritten Gruppe vorliegen, so braucht man nur auf die Lösung ihrer Salze mit Schwefelwasserstoff einzuwirken um die Metalle der dritten Gruppe als Sulfide im Niederschlage zu erhalten, während diejenigen der ersten Gruppe unverändert in Lösung bleiben. Die genauere Beschreibung dieser Trennungsmethode gehört in die analytische Chemie, so dass an dieser Stelle nur die Gruppen, zu denen die gewöhnlichsten Metalle gehören, und die Farben der entsprechenden Sulfide angegeben werden sollen.

Metalle, die durch Schwefelwasserstoff aus den Lösungen ihrer Salze, selbst in Gegenwart freier Säuren, als Sulfide **gefällt werden**:

In Schwefelammon ist der Niederschlag:

löslich:	unlöslich:
Platin (dunkelbraun)	Kupfer (schwarz)
Gold (dunkelbraun)	Silber (schwarz)
Zinn (gelb und braun)	Kadmium (gelb)
Antimon (orange)	Quecksilber (schwarz)
Arsen (gelb).	Blei (schwarz).

Metalle, die durch Schwefelammon aus neutralen Lösungen, nicht aber durch H^2S aus sauren Lösungen **gefällt werden**:

Der Niederschlag besteht aus Sulfiden, die in schwacher Salzsäure:

löslich:	unlöslich sind:
Zink (weis)	Nickel (schwarz).
Mangan (röthlichweiss)	Kobalt (schwarz).
Eisen (schwarz).	

Der Niederschlag besteht nicht aus Sulfiden, sondern aus Hydroxyden: Chrom (grünlich) und Aluminium (weiss).

Die Alkali- und Erdalkalimetalle werden weder durch H^2S noch durch NH^4HS gefällt. Die Erdalimetalle werden, wenn sie sich als phosphorsaure oder verschiedene andere Salze in saurer Lösung befinden, durch Schwefelammon gefällt, welches dann durch seinen Ammoniak einwirkt, indem H^2S ausgeschieden und die Lösung neutral wird.

allgemeinen Reaktionen: an der Luft oxydiren sie sich schon bei gewöhnlicher und besonders bei erhöhter Temperatur, indem sie meistens in schwefelsaure Salze übergehen. Besonders leicht erfolgt diese Oxydation auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn das Metallsulfid aus einer Lösung in Form eines feinen Pulvers ausgefällt und wenn es ausserdem wasserhaltig ist. Sehr leicht oxydiren sich die gefällten Sulfide des Eisens, Mangans und and. Wenn jedoch diese Sulfidhydrate erhitzt werden (was zur Vermeidung der Oxydation in einem Wasserstoffstrome geschehen muss), so verlieren sie ihr Wasser und sind dann bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr oxydationsfähig. Diejenigen Metallsulfide, denen schwefelsaure Salze entsprechen, die sich beim Erhitzen zersetzen, scheiden, wenn sie an der Luft erhitzt werden, ihren Schwefel in Form von SO^2 aus, während das Metall meist als Oxyd zurückbleibt. Dieses Verhalten utilisirt man bei der Verarbeitung von Schwefelerzen, indem man dieselben dem sogenannten *Rösten*, d. h. dem Erhitzen bei Luftzutritt unterwirft, wobei der Schwefel des Erzes ausbrennt.

Wasserstoff bildet mit Schwefel nicht nur Schwefelwasserstoff, sondern auch mehrere andere Verbindungsstufen, analog dem wie er sich mit Sauerstoff nicht nur zu Wasser, sondern auch zu Wasserstoffhyperoxyd verbindet. Die Wasserstoffhypersulfide sind ebenso unbeständig, wie das Wasserstoffhyperoxyd und entstehen aus den entsprechenden Polysulfiden der Erdalkalimetalle in derselben Weise wie letzteres aus dem Baryumhyperoxyde, d. h. einem Polyoxyde entsteht. Calcium z. B. verbindet sich mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen, indem nicht nur Calciummonosulfid CaS, sondern auch Di-, Tri- und Pentasulfid, CaS^5, entstehen. Alle diese Calciumsulfide sind in Wasser löslich. In denselben Verhältnissen bildet auch Natrium Sulfide von der Zusammensetzung Na^2S bis zu Na^2S^5. Wenn die Lösung eines Polysulfides mit irgend einer Säure versetzt wird, so entstehen Schwefelwasserstoff, Schwefel und das entsprechende Metallsalz: $MS^5 + 2HCl = MCl^2 + H^2S + 4S$. Wenn dagegen umgekehrt die Lösung eines Polysulfides in eine Säure gegossen wird, so scheidet sich kein Schwefel aus, sondern es bildet sich eine ölige Flüssigkeit,—das Wasserstoffhypersulfid das schwerer als Wasser und darin unlöslich ist $MS^5 + 2HCl = MCl^2 + H^2S^5$. Aus den verschiedenen Natriumpolysulfiden entsteht, wie Rebs (1888) nachwies, immer ein und dasselbe Wasserstoffhypersulfid [24]) und zwar **Wasserstoffpentasulfid**, dessen spezifisches

24) Durch Auflösen von Schwefel in Lösungen von Na^2S, K^2S und BaS stellte Rebs zunächst Di-, Tri-, Tetra- und Pentasulfide des Natriums, Kaliums und Baryums dar und versetzte dann mit den Lösungen dieser Sulfide Salzsäure; hierbei erhielt er immer Wasserstoffpentasulfid: $4H^2S^n = (n-1)H^2S^5 + (5-n)H^2S$, indem z. B. H^2S^2 sich nach der Gleichung: $4H^2S^2 = H^2S^5 + 3H^2S$ zersetzte. Beim Zusammentreffen mit Wasser zerfiel das Pentasulfid H^2S^5 in $H^2S + 4S$. Vor den Untersu-



Gewicht 1,71 (bei 15°) beträgt. Dasselbe kann selbst unter Ausschluss von Wasser und bei niedriger Tamperatur nur kurze Zeit aufbewahrt werden; besonders leicht zersetzt es sich in Gegenwart von Alkalien und bei schwachem Erwärmen. Die Zersetzungsprodukte des Wasserstoffpentasulfids sind Schwefelwasserstoff und Schwefel [25]).

Die in Wasser löslichen Sulfide und Polysulfide der Alkalimetalle, z. B. des Ammoniums [26]), Kaliums [27]), sodann auch des Cal-

chungen von Rebs wurde von Vielen angenommen, dass alle Metallpolysulfide H^2S^2 bilden, während Hofmann nur die Existenz des Wasserstofftrisulfids H^2S^3 anerkannte,

25) Die Entstehung der Wasserstoffpolysulfide H^2S^n erklärt sich auf Grund des Substitutionsgesetzes in derselben Weise, wie die Bildung der Grenzkohlenwasserstoffe C^nH^{2n+2} aus CH^4, wenn man in Betracht zieht, dass der Schwefel Schwefelwasserstoff H^2S bildet, dessen Molekel in H und HS getheilt werden kann. Der Rest HS ist H äquivalent. Ersetzt man den Wasserstoff in H^2S durch diesen Rest, so erhält man: $(HS)HS = H^2S^2$, $(HS)(HS)S = H^2S^3$ u. s. w. oder im Allgemeinen H^2S^n. In dieser Weise entstehen aus CH^4 die Homologen desselben C^nH^{2n+2}, so dass die Verbindungen H^2S^n als die Homologen von H^2S erscheinen. Es taucht nun die Frage auf: warum in H^2S^n allem Anscheine nach die Grenze $n = 5$ ist? d. h. warum mit der Bildung von H^2S^5 die Substitution ein Ende erreicht? Die Antwort scheint mir ganz klar zu sein: weil in der Molekel des Schwefels S^6 sich sechs Schwefelatome anhäufen. In beiden Fällen wirken dieselben Kräfte, welche sowol S^6, als auch S^5 und H^2 zusammenhalten, denn auf Grund der Zusammensetzung von H^2S sind zwei Wasserstoffatome einem Schwefelatome äquivalent. Wie das Wasserstoffhyperoxyd H^2O^2 der Zusammensetzung des Ozons O^3, in dem O durch H^2 ersetzt ist entspricht, so entspricht auch H^2S^5 der Molekel S^6.

26) **Schwefelammon** $(NH^4)^2S$ (Ammoniumsulfid) erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in ein mit trocknem Ammoniak gefülltes Gefäss oder beim Durchleiten der beiden trocknen Gase H^2S und NH^3 durch eine stark abgekühlte Vorlage. Hierbei darf die Luft keinen Zutritt haben und das Ammoniak muss im Ueberschusse angewandt werden. Unter diesen Bedingungen verbinden sich zwei Volume Ammoniak mit einem Volum Schwefelwasserstoff zu einem farblosen, sehr flüchtigen, krystallinischen Körper, der einen unangenehmen Geruch besitzt und sehr giftig und unbeständig ist. An der Luft absorbirt er Sauerstoff, nimmt eine gelbe Färbung an und enthält dann Sauerstoffverbindungen und Polysulfide (weil H^2S theilweise in Wasser und Schwefel zerfällt). In Wasser löst sich das Schwefelammon zu einer farblosen Flüssigkeit, welche jedoch aller Wahrscheinlichkeit nach freies Ammoniak und saures Salz, d. h. NH^4HS oder $(NH^4)^2SH^2S$ Ammoniumsulfhydrat enthält. Dieses Sulfhydrat entsteht auch beim Vermischen von trocknem Ammoniak mit trocknem Schwefelwasserstoff, wenn letzterer im Ueberschuss vorhanden ist. Wenn die beiden Gase sei es bei Zimmertemperatur oder auch beim Erwärmen zusammentreffen, so verbinden sie sich immer in gleichen Volumen: $NH^4HS = NH^3 + H^2S$. Das Ammoniumsulfhydrat krystallisirt wasserfrei in farblosen Blättchen; es lässt sich destilliren (wobei es wie NH^4Cl dissoziirt), reagirt alkalisch, absorbirt an der Luft Sauerstoff und löst sich in Wasser. Die wässrige Lösung erhält man gewöhnlich durch Sättigen einer wässrigen Lösung von Ammoniak mit Schwefelwasserstoff. Wie alle Ammoniumsalze, zerfallen auch diese Verbindungen beim Destilliren in Ammoniak und Schwefelwasserstoff.

Eine Lösung von Schwefelammon kann Schwefel lösen und dann Verbindungen von Wasserstoffpolysulfiden mit Ammoniak enthalten. Einige dieser Verbindungen lassen sich auch im krystallinischen Zustande erhalten. Fritsche erhielt z. B. die Verbindung von Ammoniak mit Wasserstoffpentasulfid, also das **Ammoniumpentasulfid**,

ciums [28]) besitzen, ebenso wie die Hydroxyde dieser Metalle, das Aussehen und die Eigenschaften von Salzen, während die Sulfide

---

$(NH^4)^2S^5$ auf folgende Weise. Er sättigte eine wässrige Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoff, setzte Schwefelblumen zu und leitete Ammoniakgas ein, das sich hierbei löste. Wurde nun wieder Schwefelwasserstoff eingeleitet, so konnte die entstehende Flüssigkeit von Neuem Schwefel und Ammoniak lösen. Nach mehrfacher Wiederholung erschienen in der Flüssigkeit zuletzt orangefarbige, sehr unbeständige Krystalle, welche bei 40°—50° schmolzen.

Wenn eine durch Sättigen von Aetzammon mit Schwefelwasserstoff dargestellte Lösung von NH^4SH an der Luft aufbewahrt wird, so färbt sie sich allmählich gelb und enthält dann Ammoniumpolysulfid, dessen Bildung durch die Oxydation des Schwefelwasserstoffs, der hierbei in Wasser und Schwefel übergeht, und das Auflösen des entstehenden Schwefels im Schwefelammon eine Erklärung findet. Zu einigen analytischen Reaktionen werden gerade solche durch längeres Stehen gelb gewordene Schwefelammonlösungen benutzt. Beim Einwirken von Säuren auf gelbes Schwefelammon wird Schwefel ausgeschieden, während frisch bereitete Schwefelammonlösungen hierbei nur Schwefelwasserstoff entwickeln. Lange aufbewahrtes Schwefelammon enthält ausserdem auch unterschwefligsaures Ammonium, welches nicht nur bei der Oxydation des Schwefelammons, sondern auch beim Einwirken des frei werdenden Schwefels auf Ammoniak entsteht, was analog der Reaktion zwischen Schwefel und Alkalilauge ist, wobei das Alkalisalz der unterschwefligen Säure und Schwefelmetall entstehten.

27) **Schwefelkalium** K^2S (Kaliumsulfid) erhält man durch Erhitzen eines Gemisches von schwefelsaurem Kalium mit Kohle bis zu heller Rothgluth. Zur Darstellung einer Lösung von Schwefelkalium theilt man eine bestimmte Menge von Kalilauge in zwei gleiche Theile, sättigt den einen Theil mit Schwefelwasserstoff, der hierbei in das saure Salz KHS übergeht, und giesst dann den anderen Theil hinzu, um KHS in K^2S überzuführen. Die Schwefelkaliumlösung reagirt stark alkalisch, ist in frisch bereitetem Zustande farblos, verändert sich aber an der Luft sehr leicht und enthält dann unterschwefligsaures Kalium und Polysulfide. Wenn die Lösung bei niedriger Temperatur unter dem Rezipienten der Luftpumpe eingedampft wird, so scheiden sich Krystalle von der Zusammensetzung K^2S5H^2O aus, welche im Vakuum sowie auch beim Erwärmen auf 150° drei Molekeln Wasser ausscheiden; bei höheren Temperaturen verlieren die Krystalle fast alles Wasser, nicht aber Schwefelwasserstoff. Glasgefässe werden durch diese Krystalle beim Erhitzen angegriffen. Mit Schwefelwasserstoff vollkommen gesättigte Kalilauge scheidet beim Verdunsten unter dem Rezipienten der Luftpumpe farblose Rhomboëder von **Kaliumsulfhydrat** $2(KHS)H^2O$ aus. An der Luft zerfliesst das Kaliumsulfhydrat, während es im luftleeren Raume bis auf 170° erhitzt werden kann ohne sich zu verändern; bei höherer Temperatur scheidet es Wasser aus, jedoch keinen Schwefelwasserstoff. Wasserfreies Kaliumsulfhydrat KHS schmilzt in dunkler Rothglühhitze zu einer sehr beweglichen gelben Flüssigkeit, welche sich allmählich dunkler färbt und beim Abkühlen eine rothe Farbe annimmt. Merkwürdiger Weise scheidet das Sulfhydrat KHS beim Kochen seiner Lösung ziemlich leicht die Hälfte des in ihm enthaltenen Schwefelwasserstoffs aus, so dass Schwefelkalium K^2S zurückbleibt. Die Lösung dieses letzteren kann bei längerem Kochen gleichfalls Schwefelwasserstoff ausscheiden, jedoch nicht vollständig. Bei einer bestimmten höheren Temperatur wird daher eine Lösung von K^2S keinen Schwefelwasserstoff absorbiren können. Hieraus muss gefolgert werden, dass KHO, H^2O und H^2S in der Lösung ein System aus drei Körpern darstellen, dessen Gleichgewichtszustand nach den Dissoziations-Gesetzen von der relativen Masse dieser Körper, von der Temperatur und dem Dissoziationsdruck der Bestandtheile abhängt. Schwefelkalium löst sich nicht allein in Wasser, sondern auch in Weingeist.

der Metalle der höheren Gruppen den Oxyden dieser Metalle ähnlich sind und durchaus nicht wie Salze aussehen, besonders wenn

---

Nach den Untersuchungen von Berzelius existiren, ausser dem Schwefelkalium, dem Kaliummonosulfide, noch Disulfid K^2S^2, Trisulfid K^2S^3, Tetrasulfid K^2S^4 und Pentasulfid K^2S^5. Am beständigsten sind nach Schöne die Sulfide K^2S^3, K^2S^4 und K^2S^5. Wenn man in einem Porzellantiegel Aetzkali oder kohlensaures Kalium mit überschüssigem Schwefel in einem Kohlensäurestrome zusammenschmilzt, so kann man bei verschiedenen Temperaturen, verschiedene Verbindungen des Kaliums mit Schwefel erhalten. Bei 600° entsteht Kaliumpentasulfid—die höchste Verbindungsstufe,—welches bei 800° ein Fünftel seines Schwefels verliert und in Kaliumtetrasulfid übergeht. Letzteres ist bei dieser Temperatur ebenso beständig, wie das Pentasulfid bei der niedrigeren Temperatur, d. h. es findet bei derselben keine Verdampfung von Schwefel statt. Bei ungefähr 900° entsteht Kaliumtrisulfid K^2S^3, das man auch durch Erhitzen von kohlensaurem Kalium in einem Strome von Schwefelkohlenstoff erhalten kann; hierbei bildet sich zunächst unter Entwickelung von Kohlensäure die Verbindung K^2CS^3, welche dem kohlensauren Kalium entspricht. Bei weiterem Glühen zersetzt sich diese Verbindung in Kohle und das Trisulfid K^2S^3. Das Kaliumtetrasulfid entsteht auch in wässriger Lösung, wenn eine Lösung von Schwefelkalium unter Luftabschluss mit der zur Reaktion erforderlichen Schwefelmenge gekocht wird. Lässt man die erhaltene Lösung im luftleeren Raume verdunsten, so scheiden sich rothe Krystalle $K^2S^4 2H^2O$ aus, die sehr hygroskopisch sind; in Wasser lösen sie sich leicht, in Alkohol dagegen sehr schwer; beim Erhitzen verlieren sie Wasser, Schwefelwasserstoff und Schwefel. Beim Kochen einer Schwefelkaliumlösung mit überschüssigem Schwefel entsteht zunächst Kaliumpentasulfid, das sich jedoch bei fortgesetztem Kochen in Schwefelwasserstoff und unterschwefligsaures Kalium zersetzt: $K^2S^5 + 3H^2O = K^2S^2O^3 + 3H^2S$.

In der Medizin und in der früheren chemischen Praxis wurde öfters die sogenannte **Schwefelleber** benutzt, eine Substanz, die sich beim Kochen von Kalilauge mit einem Ueberschuss an Schwefelblumen bildet und ein Gemisch von Kaliumpentasulfid und unterschwefligsaurem Kalium enthält: $6KHO + 12S = 2K^2S^5 + K^2S^2O^3 + 3H^2O$. Als Schwefelleber bezeichnete man auch das Gemisch, das man durch Zusammenschmelzen von überschüssigem Schwefel mit kohlensaurem Kalium erhält. Dasselbe enthält unterschwefligsaures Kalium, wenn die Hitze nicht bis zur dunklen Rothgluth gesteigert wird, bei höheren Temperaturen entsteht dagegen K^2SO^4. In beiden Fällen bilden sich aber auch Kaliumpolysulfide.

28) Analog den Alkalimetallen bilden auch die Metalle der alkalischen Erden mehrere Verbindungsstufen mit Schwefel; beim Calcium z. B sind ein Mono- und ein Pentasulfid bekannt. Wahrscheinlich existiren auch die intermediären Verbindungsstufen, da bei anderen Metallen Tri- und Tetrasulfide bekannt sind. Beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoffgas über erhitzten Kalk entstehen Wasser und **Schwefelcalcium** CaS (Calciummonosulfid), das sich auch beim Erhitzen eines Gemisches von schwefelsaurem Calcium mit Kohle bildet. Wenn aber Schwefel mit Kalk oder kohlensaurem Kalk erhitzt wird, so entstehen natürlich neben Schwefelcalcium auch Sauerstoffverbindungen desselben (unterschwefligsaures und schwefelsaures Calcium). Wenn Schwefelkohlenstoffdämpfe, namentlich im Gemisch mit Kohlensäure längere Zeit hindurch auf stark erhitztes kohlensaures Calcium einwirken, so wird dieses vollständig in Schwefelcalcium übergeführt. Letzteres erhält man gewöhnlich als eine farblose, oder schwach gelb gefärbte, undurchsichtige, spröde Masse, welche in Weissglühhitze unschmelzbar und in Wasser löslich ist. Trocknes Schwefelcalcium absorbirt beim Erhitzen an der Luft keinen Sauerstoff. Analog vielen anderen Metallsulfiden wird auch das Schwefelcalcium durch überschüssiges Wasser zersetzt; hierbei fällt Calciumhydroxyd aus und Calciumsulfhydrat CaH^2S^2 geht in

sie sich im krystallinischen Zustande befinden, in welchem sie öfters in der Natur vorkommen [29]).

Lösung. Letzteres entsteht auch beim Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas durch eine Lösung von Schwefelcalcium oder von Kalk. Lösungen von Calciumsulfhydrat reagiren, ebenso wie die von CaS, alkalisch; beim Eindampfen zersetzen sie sich und absorbiren an der Luft Sauerstoff. **Calciumpentasulfid** CaS^5 ist in reinem Zustande unbekannt, es wird aber im Gemisch mit unterschwefligsaurem Calcium beim Kochen einer Lösung von Kalk oder von Schwefelcalcium mit Schwefel erhalten: $3CaH^2O^2 + 12S = 2CaS^5 + CaS^2O^3 + 3H^2O$. Eine ähnliche unreine Substanz entsteht auch beim Einwirken von Luft auf Sodarückstände. Dieselbe wird zur Darstellung von unterschwefligsauren Salzen benutzt.

Viele Sulfide der Erdalkalimetalle phosphoresziren, d. h. sie besitzen die Eigenschaft im **Dunkeln zu leuchten**, wenn sie vorher der Einwirkung des Sonnenlichtes oder überhaupt eines intensiven Lichtes ausgesetzt waren (Canton's Phosphor). Das Leuchten dauert nur einige Zeit hindurch und verschwindet allmählich. Die Eigenschaft des Phosphoreszirens kommt mehr oder weniger allen Körpern zu (Becquerel), aber nur auf sehr kurze Zeit, während sie beim Schwefelcalcium relativ lange, d. h. mehrere Stunden hindurch anhält. Die Phosphoreszenz erscheint als die Folge einer Erregung der Oberfläche von Körpern durch dieselben Lichtstrahlen, welche auch chemisch einwirken. Daher übt auch das Tageslicht, das Licht von brennenden Magnesium u. s. w. eine stärkere Wirkung aus, als z. B. Lampenlicht. Unlängst machte Warnerke die Beobachtung, dass eine geringe Magnesiummenge, die man in der Nähe einer phosphoreszirenden Oberfläche abbrennt, eine rasche Erregung der grösst möglichen Intensität des Lichtes bedingt, und gründete hierauf eine Methode zur Bestimmung der Lichtstärke da er auf diese Weise von einer konstanten Lichteinheit ausgehen konnte. Was für eine Aenderung die Oberfläche von Körpern bei der Insolation erleidet, ist gegenwärtig unbekannt, jedenfalls ist dieselbe aber nicht dauernd, denn der Versuch der durch Insolation bewirkten Phosphoreszenz kann unzählige Male wiederholt und auch im luftleeren Raume ausgeführt werden. Von der Darstellungsmethode des Schwefelcalciums, der Stärke der Erhitzung und der Reinheit des benutzten kohlensauren Calciums hängt die Färbung und die Stärke des durch Insolation erregten Lichtes ab. Nach den Beobachtungen von Becquerel muss das Schwefelcalcium durchaus Beimengungen von Mn-, Bi- und anderen Verbindungen und Na^2S (nicht aber K^2S), wenn auch in den allergeringsten Mengen enthalten, so dass man annehmen kann, dass in der Bildung (im Dunkeln) und Zersetzung (im Lichte) eines der Verbindung $MnSNa^2S$ ähnlichen Doppelsalzes möglicher Weise die chemische Ursache der Erscheinung liegt. Die Sulfide des Strontiums und Baryums besitzen die Fähigkeit zu phosphoresziren vielleicht noch in stärkerem Grade als das Calciumsulfid. Wenn man eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium mit Strontiumchlorid vermischt, so entsteht durch doppelte Umsetzung unterschwefligsaures Strontium SrS^2O^3, das bei Zusatz von Alkohol ausfällt und beim Erhitzen in Schwefelstrontium übergeht, dem schwefelsaures Strontium, Na^2S und Schwefel sich beimengen. Dieses Schwefelstrontium phosphoreszirt (im trocknen Zustande) mit grünlich-gelbem Lichte. Die Farbentöne sind jedoch verschieden je nach der Darstellungsart der Masse und der Temperatur, bei der sie geglüht wurde.

29) Als Beispiel sollen die Schwefelverbindungen des As, Sb und Hg beschrieben werden. Das Arsentrisulfid oder **Auripigment** (Rauschgelb) As^2S^3 findet sich in der Natur und wird in reinem Zustande durch Einwirken von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von arseniger Säure in Gegenwart von HCl in Form eines schönen gelben Niederschlages erhalten (der jedoch nicht entsteht, wenn kein HCl vorhanden ist): $As^2O^3 + 3H^2S = 3H^2O + As^2S^3$. Beim Erhitzen schmilzt das Arsentrisulfid zu einer halbdurchsichtigen gelben Masse und verflüchtigt sich dann ohne Zersetzung zu erleiden. Das spezifische Gewicht der geschmolzenen Masse, in der das Arsentrisulfid aus den

Wie die Säuren, welche dem Chlor, Phosphor und Kohlenstoff entsprechen, als oxydirte Wasserstoffverbindungen dieser Elemente betrachtet werden, so lassen sich auch die Säurehydrate des

---

Fabriken kommt. beträgt 2,7, während das spezif. Gew. des Auripigments 3,4 ist. Es wird als Farbe benutzt und ist infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser und in Säuren weniger schädlich als andere Verbindungen, welche der arsenigen Säure entsprechen. Nach dem Typus AsX^2 ist der Realgar AsS zusammengesetzt, wahrscheinlich kommt jedoch diesem Körper die Formel As^4S^4 zu, d. h. er steht zu dem Auripigment in demselben Verhältniss wie der flüssige Phosphorwasserstoff zum gasförmigen. Der **Realgar** (Sandarach) erscheint in der Natur in rothen durchscheinenden Krystallen vom spezifischen Gewicht 3,59 und lässt sich künstlich durch Zusammenschmelzen von Arsen mit Schwefel in dem erforderlichen Verhältnisse erhalten. Man stellt ihn im Grossen durch Destillation eines Gemisches von Schwefel- und Arsenkies dar. Wie der Auripigment, so löst sich auch der Realgar in Schwefelkalium und sogar in Kalilauge. In der Praxis wird der Realgar in der Feuerwerkerei und zu Signalfeuern benutzt, da er im Gemisch mit Salpeter verpufft und mit blendend weisser Flamme verbrennt.

Mit Antimon bildet der Schwefel ein Tri- und ein Pentasulfid. Das dem Antimonoxyd entsprechende **Antimontrisulfid** Sb^2S^3 erscheint in der Natur im krystallinischen Zustande mit dem spezifischen Gewicht 4,6 und bildet glänzende, rhombische Krystalle, die beim Erhitzen schmelzen (Kap. 19). In Form eines orangefarbigen amorphen Pulvers entsteht es beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in saure Lösungen von Antimonoxyd. In dieser Beziehung reagirt also das Antimonoxyd wieder analog der arsenigen Säure; beide Sulfide lösen sich in Schwefelammon und in Schwefelkalium und werden leicht in Form kolloidaler Lösungen erhalten, namentlich das Arsentrisulfid. Durch fortgesetztes Kochen mit Wasser kann Sb^2S^3 vollständig in Sb^2O^3 übergeführt werden, hierbei entweicht H^2S (Elbers). Beim Zusammenschmelzen mit Aetzalkalien oder beim Kochen mit den Lösungen derselben entsteht aus dem natürlichen oder dem als orangefarbiger Niederschlag erhaltenen Antimontrisulfide eine dunkel gefärbte, aus einem Gemisch von Sb^2S^3 und Sb^2O^3 bestehende Masse, der sogen. *Kermes*, der früher in der Medizin vielfach verwendet wurde. Es existiren übrigens auch Verbindungen von Sb^2S^3 mit Sb^2O^3. In der Färberei wird der sogenannte Antimonzinnober benutzt, den man durch Kochen von unterschwefligsaurem Natrium (6 Th.) mit Antimontrichlorid (5 Th.) und Wasser (50 Th.) erhält. Der Antimonzinnober enthält wahrscheinlich Antimonoxysulfid, indem im Antimonoxyde ein Theil des Sauerstoffs durch Schwefel ersetzt ist. Eine ähnliche Zusammensetzung besitzt das natürliche Rothspiessglanzerz Sb^2OS^2 und das Antimonglas, das beim Zusammenschmelzen von Antimontrisulfid mit Antimonoxyd entsteht. Von den Schwefelverbindungen des Antimons wird in der Praxis am häufigsten das **Antimonpentasulfid** Sb^2S^5 benutzt. welches beim Einwirken schwacher Säuren auf eine Lösung von Schlippe'schem Salz entsteht. Letzteres ist **thioantimonsaures Natrium** $SbS(NaS)^3$, das der Orthoantimonsäure $SbO(OH)^3$ entspricht, in welcher der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Man erhält das Schlippe'sche Salz durch Kochen von natürlichem Antimontrisulfid, das man vorher gepulvert, mit der doppelten Sodamenge und der halben Menge an Schwefel und Kalk unter Anwendung von überschüssigem Wasser. Die Soda bildet hierbei mit dem Kalk Aetznatron und der Schwefel mit letzterem Schwefelnatrium, in welchem sich das Antimontrisulfid löst, indem es sich zugleich mit der grösstmöglichen Schwefelmenge verbindet, so dass eine Verbindung von Antimonpentasulfid mit Schwefelnatrium entsteht. Lässt man nun die filtrirte Lösung unter Luftabschluss krystallisiren (um die Oxydation des Schwefelnatriums zu vermeiden), so erhält man das Schlippe'sche Salz in grossen, gelblichen Krystallen, die sich leicht in Wasser lösen und die Zusammensetzung $Na^3SbS^4 9H^2O$ besitzen. Beim Erhitzen verlieren sie ihr Krystal-

Schwefels oder die **normalen Säuren des Schwefels** als Oxydationsstufen des Schwefelwasserstoffs betrachten [30]):

HCl	H^2S	H^3P	H^4C
$HClO$	H^2SO?	H^3PO?	H^4CO
$HClO^2$	H^2SO^2?	H^3PO^2	H^4CO^2
$HClO^3$	H^2SO^3	H^3PO^3	H^4CO^3
$HClO^4$	H^2SO^4	H^3PO^4	H^4CO^4.

---

lisationswasser und schmelzen dann ohne sich zu zersetzen; an der Luft nehmen sie jedoch eine braune Färbung an, infolge von Oxydation des in ihnen enthaltenen Schwefels, und erleiden eine allmähliche Zersetzung. Da das Schlippe'sche Salz hauptsächlich zur Darstellung des in der Medizin sehr häufig benutzten Antimonpentasulfids dient, so wird es unter einer Schicht von Alkohol aufbewahrt, in dem es unlöslich ist. Säuren scheiden aus der Lösung des Salzes das Antimonpentasulfid in Form eines orangefarbigen, amorphen Niederschlages aus, der in Säuren unlöslich ist. Beim Erhitzen geht das Antimonpentasulfid unter Entwickelung von Schwefeldämpfen in das Trisulfid über.

Mit Quecksilber bildet der Schwefel ebensolche Verbindungen, wie mit Sauerstoff. Das Halbschwefelquecksilber Hg^2S (Quecksilbersulfür) zerfällt sehr leicht in Hg und HgS; es entsteht beim Einwirken von K^2S auf HgCl, sowie von H^2S auf Lösungen der Salze vom Typus HgX. Das dem Oxyde entsprechende Schwefelquecksilber HgS (Quecksilbersulfid) ist der **Zinnober**; man erhält es in Form eines schwarzen Niederschlages beim Einwirken von überschüssigem Schwefelwasserstoff auf Lösungen von Quecksilberoxydsalzen. In Säuren ist das Schwefelquecksilber unlöslich und fällt daher auch in Gegenwart derselben aus. Wenn man eine Lösung von $HgCl^2$ mit etwas schwefelwasserstoffhaltigem Wasser versetzt, so bildet sich zunächst ein weisser Niederschlag von der Zusammensetzung $Hg^3S^2Cl^2$, d. h. die Verbindung $HgCl^22HgS$ — Quecksilbersulfochlorid, das dem Oxychloride analog ist. Bei überschüssigem Schwefelwasserstoff entsteht jedoch nur ein schwarzer Niederschlag von HgS. In diesem Zustande ist das Quecksilbersulfid nicht krystallinisch; wenn es jedoch so weit erhitzt wird, dass es sich zu verflüchtigen beginnt, so sublimirt rothes, krystallinisches Quecksilbersulfid, das mit dem natürlichen Zinnober identisch ist. Dasselbe besitzt das spezifische Gewicht 8,0 und erscheint als rothes Pulver, das zu Oel-, Pastell- und anderen Farben benutzt wird. Der Zinnober zeichnet sich durch seine Beständigkeit aus und ist infolge dessen nicht giftig, da er sich in dem Magensaft nicht löst; sogar Salpetersäure wirkt auf ihn nicht ein. Beim Erhitzen des Zinnobers an der Luft brennt der Schwefel aus und man erhält metallisches Quecksilber. In der Technik wird der Zinnober gewöhnlich auf folgende Weise dargestellt: 300 Theile Quecksilber werden mit 115 Theilen Schwefel so lange zusammengerieben bis eine möglichst homogene Masse entsteht, welche dann mit einer Lösung von 75 Theilen Aetzkali in 425 Theilen Wasser übergossen und mehrere Stunden hindurch auf 50° erwärmt wird. In dem hierbei stattfindenden Prozesse entsteht zunächst die in Wasser lösliche Verbindung K^2HgS^2, die sich in farblosen, seidenartigen Nadeln ausscheiden und in Kalilauge lösen kann, die aber durch Wasser zersetzt wird. Aus der sich bildenden Lösung scheidet sich dann bei 50° allmählich HgS krystallinisch aus (wobei möglicher Weise aus der Luft Sauerstoff absorbirt wird). Zinnober lässt sich auch durch Erhitzen eines Gemisches von Quecksilber mit Schwefel darstellen, wobei die Vereinigung unter Entwickelung von Wärme vor sich geht, so dass der entstehende Zinnober theilweise sublimirt.

An dieser Stelle ist noch zu bemerken, dass aus PbS mit Zn und HCl metallisches Blei und H^2S entstehen.

30) CH^4 bildet: CH^4O oder $CH^3(OH)$—Holzgeist, die Verbindung CH^4O^2 oder

Beim Chlor sind, wenn auch nicht die Hydrate, so doch die Salze aller normalen Hydrate bekannt, während beim Schwefel nur die Hydrate: H^2SO^3 und H^2SO^4 als solche und auch in Form ihrer beständigen Anhydride: SO^2 und SO^3 erhalten sind. Letztere entstehen unter Entwickelung von Wärme direkt aus Schwefel und Sauerstoff. 32 Th. Schwefel entwickeln bei ihrer Vereinigung mit 32 Th. Sauerstoff zu SO^2 gegen 71 Tausend W. E. [31]) und wenn die Oxydation bis zur Bildung von SO^3 geht, so werden bis zu 103 Taus. W. E. entwickelt. Diese Zahlen lassen sich mit denjenigen vergleichen, welche dem Uebergange von Kohle in CO und CO^2 entsprechen, denn hierbei werden 29, respektive 97 Tausend Wärme-Einheiten entwickelt. Auf diese Weise lässt sich die Beständigkeit des höheren Schwefeloxydes erklären und die Eigenthümlichkeit des Schwefels, — als eines Elementes, das trotz seiner Aehnlichkeit mit Sauerstoff, mit diesem beständige Verbindungen bildet und hierdurch einen tiefgehenden Unterschied vom Chlor aufweist,—zum Ausdruck bringen. Die höheren und niederen Oxyde des Chlors sind starke Oxydationsmittel, während das höhere Oxyd des Schwefels SO^3 nur schwache oxydirende Eigenschaften besitzt und das niedere Oxyd SO^2 sogar oft reduzirend einwirkt und direkt beim Verbrennen von Schwefel, ebenso wie CO^2 aus C, entsteht.

Beim Verbrennen von Schwefel, sowie bei der Oxydation von Metallsulfiden und Polysulfiden, wenn dieselben an der Luft erhitzt werden, entsteht ausschlieslich **Schwefligsäuregas** oder **Schwefligsäureanhydrid** SO^2 (Schwefeldioxyd). Im Grossen stellt man es gewöhnlich durch Verbrennen von Schwefel oder von Eisenkies FeS^2 dar, z. B. zur Gewinnung von Schwefelsäure in den Bleikammern (Seite 316) und zur direkten Verwendung (in Branntweinbrennereien, zum Bleichen von Geweben und zu anderen Zwecken). Es wirkt als Reduktionsmittel und als schwache Säure und besitzt die Fähigkeit einige Farbstoffe zu verändern [32]).

$CH^2(OH)^2$, welche in Wasser und CH^2O, d. h. Methylenoxyd oder Formaldehyd zerfällt dann $CH^4O^3 = CH(OH)^3 = H^2O + CHO(OH)$ — Ameisensäure und $CH^4O^4 = C(OH)^4 = 2H^2O + CO^2$. Es existiren 4 typische Wasserstoffverbindungen: RH, RH^2, RH^3 und RH^4, denen 4 typische Oxyde entsprechen. Addition von mehr als H^4 und O^4 findet nicht statt.

31) Der rhombische Schwefel entwickelt hierbei nach Thomsen 71080 W. E. und der monokline 71720 Wärme-Einheiten.

32) Schwefligsäuregas erhält man auch aus vielen Salzen der Schwefelsäure, besonders aus schwefelsauren Schwermetallen, wenn dieselben durch Erhitzen zersetzt werden, wozu jedoch eine sehr hohe Glühhitze erforderlich ist. Diese Bildungsweise des Schwefligsäuregases beruht auf der Zersetzung, der die Schwefelsäure selbst unterliegt. Wenn man H^2SO^4 z. B. auf einen stark erhitzten Gegenstand tröpfeln lässt, so zersetzt sich die Säure in Wasser, Sauerstoff und Schwefligsäuregas, d. h. in die Elemente, aus denen sie auch dargestellt wird. Einer ähnlichen Zersetzung unterliegen auch schwefelsaure Salze, wenn sie stark geglüht werden. Sogar ein so beständiges schwefelsaures Salz wie der Gyps erleidet in



Im Laboratorium, d. h. im Kleinen gewinnt man das Schwefligsäuregas am bequemsten durch Reduktion von Schwefelsäure, wenn man diese mit Kohle oder mit Kupfer, Schwefel, Quecksilber u. s. w. erhitzt. Kohle bewirkt die Zersetzung schon bei ziemlich schwachem Erhitzen und geht hierbei selbst in Kohlensäure über, so dass beim Erhitzen von Schwefelsäure mit Kohle ein Gemisch von Schwefligsäuregas mit Kohlensäuregas erhalten wird: $C+2H^2SO^4=CO^2+2SO^2+2H^2O$. Metalle, welche Wasser nicht zersetzen und daher aus Schwefelsäure keinen Wasserstoff ausscheiden, wirken öfters auf diese Säure unter Entwickelung von Schwefligsäuregas ein. was ihrer Einwirkung auf Salpetersäure unter Bildung von niederen Stickstoffoxyden analog ist. Zu diesen Metallen gehören: Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei und andere. Die Einwirkung von Kupfer auf Schwefelsäure lässt sich z. B. durch folgende Gleichung ausdrücken: $Cu+2H^2SO^4=CuSO^4+SO^2+2H^2O$. Im Laboratorium wird diese Zersetzung in einem mit Ableitungsrohr versehenen Kolben ausgeführt, in dem man die Schwefelsäure mit Kupferspänen erhitzt [33]).

---

sehr starker Glühhitze diese Zersetzung, bei der im Rückstande Kalk erhalten wird. Noch leichter geht die Zersetzung in Gegenwart von Schwefel vor sich, weil dann der frei werdende Sauerstoff sich mit dem Schwefel verbindet und weil auch das Metall in die Schwefelverbindung übergehen kann. Eisenvitriol z. B. bildet beim Glühen mit Schwefel Schwefligsäuregas und Schwefeleisen: $FeSO^4+2S=FeS+2SO^2$; diese Reaktion kann sogar zur Darstellung des Gases benutzt werden. Am einfachsten lässt sich das Schwefligsäuregas fabrikmässig durch Erhitzen von H^2SO^4 mit S auf 400° darstellen, da hierbei ein sehr gleichmässiger Strom von SO^2 erhalten wird. Einen reichlichen und gleichmässigen Strom von SO^2 erhält man auch durch Erhitzen von Eisenkies mit Schwefelsäure (vom spezif. Gew. 1,75) auf 150°.

33) Diese Reaktion befindet sich mit den thermochemischen Daten in folgendem Zusammenhange. Eine Wasserstoffmolekel H^2 entwickelt bei ihrer Vereinigung mit Sauerstoff ($O=16$) ungefähr 69 Tausend Wärme-Einheiten, während eine Molekel Schwefligsäuregas SO^2 mit Sauerstoff nur ungefähr 32 Tausend W. E. entwickelt, also etwa die Hälfte; daher können Metalle, welche Wasser nicht mehr zersetzen, noch Schwefelsäure zu schwefliger Säure reduziren. Metalle, welche sowol Wasser wie Schwefelsäure unter Ausscheidung von Wasserstoff zersetzen, entwickeln, wenn sie sich mit 16 Gewichtstheilen Sauerstoff verbinden, eine Wärmemenge, die sich der Verbindungswärme des Wasserstoffs mit Sauerstoff nähert oder die sogar grösser ist, z. B. K^2, Na^2, Ca entwickeln mit Wasserstoff gegen oder mehr als 100 Tausend W.-E., Fe, Zn, Mn ungefähr 70—80 Tausend. Metalle, welche dagegen Wasser nicht zersetzen und aus Schwefelsäure keinen Wasserstoff ausscheiden, welche aber aus letzterer SO^2 ausscheiden können, entwickeln mit Sauerstoff eine geringere Wärmemenge als Wasserstoff; dieselbe nähert sich jedoch oder ist sogar grösser als die von SO^2 mit Sauerstoff entwickelte Menge; bei Cu und Pb z. B. beträgt diese Wärmemenge etwa 40, bei Pb etwa 50 Tausend W.-E. An dieser Zersetzung nimmt natürlich auch die Affinität des entstehenden Metalloxydes zu der Schwefelsäure Theil und die resultirenden thermochemischen Daten sind, wie überhaupt in diesen Fällen, komplizirt, trotzdem lässt sich ersehen, dass zwischen den thermochemischen Erscheinungen und der Richtung der Reaktion ein Zusammenhang besteht.

Seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften nach zeigt das Schwefligsäuregas eine grosse **Aehnlichkeit mit dem Kohlensäuregase.** Es ist ein schweres, sich leicht verflüssigendes, in Wasser sich ziemlich gut lösendes Gas, das neutrale und saure Salze bildet und das beim Erhitzen direkt keinen Sauerstoff ausscheidet [34]), obgleich in ihm, ebenso wie in CO^2, solche Metalle wie Natrium und Magnesium verbrennen können. Das Schwefligsäuregas besitzt den bekannten erstickenden Geruch, der sich beim Verbrennen von Schwefel und von Schwefelzündhölzchen entwickelt. Zur Charakteristik des Gases ist es wichtig zu bemerken, dass es sich leichter verflüssigt (bei —10° oder bei 0° unter 2 Atmosphärendruck), als Kohlensäuregas (das sich bei 0° erst unter 36 Atmosphären verflüssigt) [35]), dass es löslicher als CO^2 ist (Seite 89), denn bei 0° lösen sich in 100 Vol. Wasser 180 Vol. CO^2 und 688 Vol. SO^2, dass das Molekulargewicht $CO^2=44$ und $SO^2=64$ und das die Dichte von $CO^2=0,95$ (Molekularvolum=49) und von $SO^2=1,43$ (Molekularvolum=45) ist. Die Aehnlichkeit der physikalischen Eigenschaften des Kohlensäure- und Schwefligsäuregases offenbart sich auch in der grossen Aehnlichkeit des chemischen Charakters der beiden Anhydride. Obgleich das Schwefligsäuregas ein Säureanhydrid ist, so bildet es dennoch, wie auch das Kohlensäuregas, mit Wasser keine beständigen Verbindungen, sondern nur eine Lösung, aus der es sich beim Erwärmen vollständig ausscheidet [36]). Der Säurecharakter des Schwefligsäureanhydrides äussert sich deutlich darin, dass es von den Alkalien vollständig absorbirt wird, mit denen es saure und neutrale, in Wasser leicht lösliche Salze bildet. In den Lösungen der Salze von Ba, Ca und von Schwermetallen bilden die neutralen schwefligsauren Alkalimetalle, M^2SO^3, ebensolche Niederschläge, wie die kohlensauren Alkalimetalle. Ueberhaupt sind die Salze der schwefligen Säure den entsprechenden kohlensauren Salzen sehr ähnlich.

---

34) Es erleidet nur Dissoziation, so dass beim Abkühlen wieder das ursprüngliche Produkt entsteht.

35) Vielleicht erklärt sich hierdurch der stärker hervortretende Säurecharakter des Schwefligsäuregases? Bei bestimmten Temperaturen kann in schwefligsauren Salzen der Druck dieses Gases geringer als der des Kohlensäuregases sein, was in Betracht zu ziehen ist, wenn man die Ausscheidung des Gases aus seinen Salzen mit der Erscheinung des Verdunstens vergleichen will, wie wir dies bei Betrachtung der Zersetzung des kohlensauren Kalkes gethan haben.

Flüssiges Schwefligsäuregas wird fabrikmässig zur Erzeugung von Kälte benutzt (Pictet).

36) Das Krystallhydrat, das aus SO^2 und H^2O unter gewöhnlichem Drucke bei Temperaturen unter + 7° und in geschlossenen Gefässen (unter erhöhtem Drucke) bei Temperaturen unter +12° entsteht, ist von de la Rive, Pierre und namentlich von Bakhuis Roozeboom untersucht worden. Die Zusammensetzung desselben ist SO^27H^2O und die Dichte 1,2. Es entspricht dem analogen Hydrate CO^28H^2O, das Wroblewski darstellte.



Saures schwefligsaures Natrium $NaHSO^3$ entsteht, wenn Schwefligsäuregas in Natronlauge, oder selbst auch in eine Sodalösung bis zur Sättigung der Flüssigkeit eingeleitet wird (aus der Soda wird hierbei CO^2 verdrängt); da die Löslichkeit des sauren schwefligsauren Natriums bedeutend grösser ist, als die der Soda, so kann nach dem Sättigen der Sodalösung mit dem Gase noch eine weitere Sodamenge gelöst und wieder Schwefligsäuregas absorbirt werden, so dass zuletzt eine sehr konzentrirte Lösung des sauren schwefligsauren Salzes erhalten wird, aus welcher dann durch Abkühlen oder Verdunsten (jedoch ohne zu erwärmen, da sonst SO^2 entweichen würde) oder durch Zusatz von Alkohol das Salz in Krystallen ausgeschieden wird. An der Luft scheidet das saure schwefligsaure Natrium Schwefligsäuregas aus und zieht Sauerstoff an, indem es in das schwefelsaure Salz übergeht. Die sauren schwefligsauren Alkalimetalle verbinden sich nicht nur mit Sauerstoff, sondern auch mit vielen anderen Substanzen; eine $NaHSO^3$-Lösung z. B. löst Schwefel unter Bildung von unterschwefligsaurem Natrium, bildet krystallinische Verbindungen mit Aldehyden und Ketonen und löst viele Basen, indem es mit ihnen Doppelsalze der schwefligen Säure bildet. Wie $NaHSO^3$ die Fähigkeit besitzt Sauerstoff anzuziehen und zu absorbiren, so kann es auch Chlor absorbiren und wird daher ebenso wie das unterschwefligsaure Salz (als Antichlor) besonders beim Bleichen benutzt, um die letzten Spuren des in den Geweben zurückbleibenden Chlors zu entfernen, da letzteres sonst das Gewebe selbst zerstören würde. Wenn man die Hälfte einer Alkalilösung mit Schwefligsäuregas sättigt und dann die andere Hälfte zusetzt, so erhält man neutrales schwefligsaures Alkali, dessen Lösung ebenso alkalisch reagirt wie eine Sodalösung. Das saure schwefligsaure Salz reagirt neutral.

Die Zusammensetzung des **neutralen schwefligsauren Natriums** ist $Na^2SO^3 10H^2O$, also analog der Soda; bei 33° zeigt es die grösste Löslichkeit und weist überhaupt eine grosse Aehnlichkeit mit der Soda auf. Aus seinen Lösungen scheidet sich zwar kein Schwefligsäuregas aus, aber das neutrale schwefligsaure Natrium kann ebenso wie das saure Salz aus der Luft Sauerstoff absorbiren und in Na^2SO^4 übergehen [37]).

Ausser dem Charakter einer Säure besitzt die schweflige Säure auch noch den Charakter eines Reduktionsmittels. Die **reduzirende Wirkung** der schwefligen Säure, ihres Anhydrides und ihrer Salze

37) Die neutralen schwefligsauren Salze des Ca und Mg lösen sich in Wasser nur wenig, die sauren dagegen leicht. Die sauren Salze, z. B. das saure schwefligsaure Calcium, finden in der Praxis eine ausgedehnte Verwendung, um aus Holzschliff die Cellulose zu gewinnen, die der Papiermasse bei der Darstellung von Papier beigemischt wird.



beruht auf ihrer Fähigkeit in Schwefelsäure und deren Salze überzugehen. Besonders energisch ist die reduzirende Wirkung der schwefligsauren Salze, welche z. B. sogar Stickoxyd in Stickoxydul überführen: $K^2SO^3 + 2NO = K^2SO^4 + N^2O$. Die Salze vieler höherer Oxydationsstufen werden durch SO^2 in die niederen Formen übergeführt, z. B FeX^3 in FeX^2, CuX^2 in CuX, HgX^2 in HgX, z. B.: $2FeX^3 + SO^2 + 2H^2O = 2FeX^2 + H^2SO^4 + 2HX$. In Gegenwart von Wasser wirken auf das Schwefligsäuregas oxydirend: Chlor ($SO^2 + 2H^2O + Cl^2 = H^2SO^4 + 2HCl$), Jod, salpetrige Säure, Wasserstoffhyperoxyd, unterchlorige Säure, Ueberchlorsäure und andere Sauerstoffverbindungen der Halogene, Chrom-. Mangan- und viele andere Metallsäuren und höhere Oxydationsstufen, sowie auch alle Hyperoxyde. Freier Sauerstoff kann in Gegenwart von Platinschwamm das Schwefligsäuregas auch in Abwesenheit von Wasser oxydiren und zwar zu Schwefelsäureanhydrid SO^3, denn dieses entsteht beim Durchleiten eines Gemisches von Schwefligsäuregas mit Sauerstoff über glühenden Platinschwamm oder, wie es gegenwärtig in den Fabriken zu Darstellung von Schwefelsäureanhydrid geschieht, über platinirten Asbest oder Bimstein (welche zu diesem Zwecke mit der Lösung eines Platinsalzes durchtränkt und dann geglüht werden). Von einigen höheren Oxyden, z. B. Baryumhyperoxyd und Bleioxyd wird das Schwefligsäuregas vollständig absorbirt ($PbO^2 + SO^2 = PbSO^4$) [38]).

Es sind übrigens auch Fälle bekannt, in denen das Schwefligsäuregas als Oxydationsmittel wirkt, d. h. es **desoxydirt sich** in Gegenwart von Substanzen, die Sauerstoff noch energischer als das Schwefligsäuregas selbst absorbiren. Diese oxydirende Einwirkung geht infolge der Bildung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelmetallen vor sich, wobei der Sauerstoff des Schwefligsäuregases die Oxydation bewirkt. In dieser Beziehung ist die Wirkung der Zinnoxydulsalze besonders bemerkenswerth. Aus einer Lösung von Zinnchlorür, $SnCl^2$, in Wasser bewirkt das Schwefligsäuregas einen Niederschlag von Schwefelzinn SnS^2 d. h. es desoxydirt sich zu Schwefelwasserstoff. Auch auf Zink wirkt eine Lösung des Schwefligsäuregases oxydirend. Das Zink geht in Lösung ohne dass Wasserstoff ausgeschieden wird [39]), denn es entsteht ein unbeständiges

38) Man benutzt diese Reaktion um SO^2 aus Gasgemischen zu absorbiren. Das braune Bleidioxyd PbO^2 geht, indem es sich mit SO^2 verbindet, in das weisse Salz $PbSO^4$ über, so dass die Reaktion sich nach der Farbenänderung verfolgen lässt; ausserdem findet Wärmeentwickelung statt. Durch die Einwirkung des Lichtes wird das Schwefligsäuregas, wenn auch sehr allmählich, aber dennoch in Schwefel und SO^3 zersetzt. Hieraus erklärt es sich, dass SO^2, wenn es im Dunkeln dargestellt ist, mit $AgClO^4$ einen weissen Niederschlag von $AgSO^3$ bildet, dagegen einen schwarzen, wenn die Darstellung im Lichte, selbst im zerstreuten ausgeführt wurde. Im letzteren Falle entsteht natürlich aus dem frei gewordenen Schwefel—schwarzes Schwefelsilber.

39) Schönbein machte die Beobachtung, dass die Lösung hierbei eine gelbe Farbe

Salz der **hydroschwefligen Säure** (acide hydrosulfureux) ZnS^2O^4. Diese Säure ist noch unbeständiger als ihre Salze.

Die Fähigkeit des Schwefligsäuregases mit verschiedenen anderen Stoffen in Verbindung zu treten offenbart sich, wie schon aus den oben angeführten Reaktionen der Vereinigungen von SO^2 mit H^2 und O^2 zu ersehen ist, auch darin, dass es, ebenso wie CO, mit Cl^2 zu dem Chloranhydride der Schwefelsäure SO^2Cl^2 zusammentritt (vergl. weiter unten). Dieselbe Fähigkeit mit anderen Stoffen in Verbindung zu treten äussert sich auch in den Salzen der schwefligen Säure, und zwar in ihrer Eigenschaft sich zu oxydiren und in der charakteristischen Bildung einer Reihe von Salzen, die von Pelouze und Fremy dargestellt worden sind. Bei einer Temperatur von — 10° oder niedriger absorbiren alkalische Lösungen von schwefligsauren Salzen Stickoxyd und bilden eine besondere Reihe von **nitrosulfosauren Salzen.** Bei höherer Temperatur entstehen diese Salze nicht, sondern das Stickoxyd wird zu Stickoxydul reduzirt. Lässt man eine mit Stickoxyd gesättigte Lösung von schwefligsaurem Kalium bei der niedrigen Temperatur, bei der die Sättigung erfolgte, längere Zeit stehen, so scheiden sich den Salpeterkrystallen ähnliche, prismatische Krystalle von der Zusammensetzung $K^2SN^2O^5$ aus; dieselben enthalten die Elemente des schwefligsauren Kaliums und des Stickoxydes [40]).

---

annimmt und die Fähigkeit besitzt Lackmus und Indigo zu entfärben und Schützenberger wies nach, dass dies durch das Zinksalz einer besonderen Säure mit stark reduzirenden Eigenschaften bedingt wird. Mit Kupferoxydsalzen z. B. bildet die gelbe Lösung, die dieses Zinksalz enthält, einen rothen Niederschlag von Kupferwasserstoff oder metallischem Kupfer, mit Silber- und Quecksilbersalzen scheidet sie die Metalle dieser Salze aus. Dieselbe Lösung erhält man auch, wenn man Zink unter Luftabschluss und Abkühlung auf eine Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium einwirken lässt. Die Lösung absorbirt energisch Sauerstoff und es entsteht schwefligsaures Salz. Alkohol scheidet aus der Lösung ein schwefligsaures Doppelsalz von Zink und Natrium $ZnNa^2(SO^3)^2$ aus, das keine entfärbenden Eigenschaften besitzt, während aus der abgegossenen alkoholischen Lösung beim Abkühlen farblose Krystalle erhalten werden, welche in Gegenwart von Wasser energisch Sauerstoff absorbiren, sich jedoch ziemlich gut aufbewahren lassen, wenn man sie vorher unter dem Rezipienten der Luftpumpe trocknet. In Gegenwart von Wasser werden die Krystalle durch den Sauerstoff der Luft in saures schwefligsaures Natrium übergeführt. Ihre Lösung besitzt die oben angegebenen entfärbenden und reduzirenden Eigenschaften. Früher wurde diesen Krystallen d. h. dem Natriumsalz der hydroschwefligen Säure die Zusammensetzung $HNaSO^2$ zugeschrieben, später erwies es sich aber, dass das Salz keinen Wasserstoff enthält und die Zusammensetzung $Na^2S^2O^4$ besitzt (Bernthsen). Die hydroschweflige Säure entsteht auch beim Einwirken des galvanischen Stromes auf eine Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium, wobei der Wasserstoff im Entstehungsmomente wirkt.

40) Dieses Salz ist äusserst unbeständig und lässt sich hierin mit der unbeständigen Verbindung von $FeSO^4$ mit NO vergleichen, denn schon bei schwachem Erwärmen, unter dem Einflusse des Kontakts mit Platinschwamm, Kohle u. s. w. zersetzt es sich in K^2SO^4 und N^2O. Im trocknen Zustande scheidet es bei 130° NO

Zu der Reihe solcher komplizirter und unbeständiger Verbindungen gehören noch einige andere Substanzen, die aus den Oxyden des Schwefels und des Stickstoffs entstehen. Bei der Darstellung der Schwefelsäure in den Bleikammern (Seite 316) kommen diese Oxyde mit einander in Berührung und bilden krystallinische Verbindungen, wenn keine genügende Menge Wasser zur Bildung von Schwefelsäure vorhanden ist. Eine solche Verbindung sind die sogenannten **Bleikammerkrystalle**, deren Zusammensetzung meist durch die Formel $NHSO^5$ ausgedrückt wird. Dieselben sind eine Verbindung der beiden Reste NO^2 der Salpetersäure und HSO^3 der Schwefelsäure oder Nitrososchwefelsäure NO^2SHO^3, wenn man die Formel der Schwefelsäure durch $OHSHO^3$ und der Sal-

---

aus und bildet wieder K^2SO^3. Bis jetzt ist es jedoch noch nicht gelungen die freie Säure zu erhalten.

Aehnliche Verbindungen bilden die von Fremy (1845) entdeckten **Salze der Schwefelstickstoffsäuren**, welche beim Einleiten von Schwefligsäuregas in eine konzentrirte und stark alkalische Lösung von salpetrigsaurem Kalium in Wasser entstehen. In Wasser sind diese Salze löslich, aber durch einen Ueberschuss an Alkali werden sie gefällt. Das erste Produkt der Einwirkung besitzt die Zusammensetzung $K^3NS^3HO^9$. Bei der weiteren Einwirkung von schwefliger Säure, kaltem Wasser und anderen Reagentien geht dasselbe in eine Reihe ähnlicher komplizirter Salze über, unter denen viele Kaliumsalze gut krystallisiren Es ist anzunehmen, dass die Hauptursache, welche die Bildung so komplizirter Verbindungen veranlasst, wol darin besteht, dass in die Zusammensetzung derselben die ungesättigten Substanzen: NO, KNO^2 und $KHSO^3$ eingehen, die alle oxydationsfähig sind und in weitere Verbindungen eingehen können, infolge dessen sie sich auch leicht unter einander verbinden. Die Zersetzung dieser Verbindungen beim Erwärmen ihrer Lösungen unter Ausscheidung von Ammoniak wird durch den Gehalt an schwefliger Säure bedingt, welche salpetrige Säure NO(OH) bis zu Ammoniak reduzirt. Meiner Ansicht nach lässt sich die Zusammensetzung der schwefelstickstoffsauren Salze am einfachsten auf die Zusammensetzung des Ammoniaks, in dem der Wasserstoff zum Theil durch den Rest der schwefelsauren Salze ersetzt ist, zurückführen. Wenn man das schwefelsaure Kalium durch die Zusammensetzung $KOKSO^3$ ausdrückt, so ist die Gruppe KSO^3 (nach dem Substitutionsgesetz) HO und Wasserstoff äquivalent. Mit Wasserstoff verbindet sich diese Gruppe zu saurem schwefligsaurem Kalium $HKSO^3$, folglich kann sie auch den Wasserstoff im Ammoniak ersetzen. Bei vollständiger Ersetzung erhält man das Produkt $N(KSO^3)^3$, dessen Zusammensetzung meinen Analysen nach (1870) sich der Zusammensetzung des schwefelstickstoffsauren Kaliums nähert, welches zugleich mit Aetzkali leicht beim Einwirken von K^2SO^3 auf KNO^2 entsteht, entsprechend der Gleichung: $3K(KSO^3) + KNO^2 + 2H^2O = N(KSO^3)^3 + 4HKO$. Meine Voraussetzungen sind durch die Untersuchungen von Berglund und besonders Raschig (1887) vollkommen bestätigt worden, welche gezeigt haben, dass man die folgenden dem Ammoniak NH^3 entsprechenden Typen von Salzen annehmen muss, wenn man durch X das Sulfoxyl HSO^3, d. h. den Schwefelsäurerest, in dem der Wasserstoff durch Kalium ersetzt ist, bezeichnet, folglich $X = KSO^3$ setzt: 1) NH^2X, 2) NHX^2, 3) NX^3, 4) N(OH)XH, 5) $N(OH)X^2$, und 6) $N(OH)^2X$, denn $NH^2(OH)$ ist das Hydroxylamin, $NH(OH)^2$ das Stickoxydulhydrat und $N(OH)^3$ die orthosalpetrige Säure, wie es auf Grund des Substitutionsgesetzes auch sein muss. Die eben angedeutete Klasse von Verbindungen steht in naher Beziehung zu der Reihe der Schwefelstickstoffverbindungen, denen die Bleikammerkrystalle und deren Säuren entsprechen (vergl. weiter unten).

petersäure durch NO^2OH bezeichnet. Die blätterigen Bleikammer-Krystalle, die bei 70° schmelzen, entstehen sowol bei der direkten Einwirkung von N^2O^3 (oder NO^2) auf Schwefelsäure, namentlich anhydridhaltige (Weltzien und and.), also aus den niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs und den höheren des Schwefels, als auch beim Einwirken der niederen Oxydationsstufe des Schwefels auf Salpetersäure [41]).

Zu den Verbindungsprodukten der schwefligen Säure gehört auch die **unterschweflige Säure** $H^2S^2O^3$, d. h. die Verbindung der schwefligen Säure mit Schwefel. In freiem Zustande ist diese Säure höchst unbeständig, so dass sie nur in ihren Salzen bekannt ist, welche bei der direkten Einwirkung von Schwefel auf neutrale schwefligsaure Salze entstehen. Versucht man die Säure aus ihren Salzen frei zu setzen, so zerfällt sie sogleich in die Elemente, aus denen sie auch entsteht, d. h. in Schwefel und schweflige Säure. Von den Salzen der unterschwefligen Säure wird hauptsächlich das **unterschwefligsaure Natrium**, $Na^2S^2O^35H^2O$ (Natriumhyposulfit) dargestellt, welches in farblosen Krystallen erscheint und weder im trockenen Zustande, noch in Lösung durch den Sauerstoff der Luft verändert wird. Mittelst dieses Natriumsalzes können leicht viele andere Salze der unterschwefligen Säure dargestellt werden, jedoch nicht für alle Basen, denn solche Basen wie Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd und andere bilden keine unterschwefligsauren Salze, wie sie auch keine beständigen Verbindungen mit Kohlensäure bilden. In allen den Fällen, in welchen unterschwefligsaure Salze mit diesen Basen entstehen könnten, zerfallen sie (wie die Säure selbst) in Schwefel und schweflige Säure; ausserdem wirkt letztere häufig desoxydirend, indem sie reduzirbaren Oxyden Sauerstoff entzieht und in Schwefelsäure übergeht. Lösliche Eisenoxydsalze z. B. scheiden

---

41) Bei der Gewinnung von Schwefelsäure in den Bleikammern oxydiren sich die niederen Stickstoffoxyde durch den Sauerstoff der Luft und bilden Nitrososchwefelsäure, z. B. $2SO^2 + N^2O^3 + O^2 + H^2O = 2NHSO^5$. In konzentrirter Schwefelsäure löst sich diese Verbindung unverändert, doch beim Verdünnen mit Wasser. wenn das spezifische Gewicht der Lösung 1,5 wird, zerfällt sie in H^2SO^4 und N^2O^3 und beim Einwirken von SO^2 entsteht NO, das an und für sich (wenn keine Salpetersäure und kein Sauerstoff vorhanden ist) in der Schwefelsäure sich nicht löst. Diese Reaktionen benutzt man zum Auffangen der Stickstoffoxyde in den Koksthürmen von Gay-Lussac und zum Wiederausscheiden dieser Oxyde aus den entstehenden Lösungen im Gloverthurm (Seite 318). Obgleich das Stickoxyd durch Schwefelsäure nicht absorbirt wird, so reagirt es doch (Rose, Brüning) mit dem Anhydride derselben und bildet SO^2 und eine krystallinische Substanz $N^2S^2O^9 = 2NO + 3SO^3 - SO^2 = N^2O^32SO^3$, die man als das Anhydrid der Nitrososchwefelsäure betrachten kann. denn $N^2S^2O^9 = 2NHSO^5 - H^2O$. Durch Wasser wird sie ebenso wie die Nitrososäure in H^2SO^4 und N^2O^3 zersetzt. Da B^2O^3, As^2O^3, Al^2O^3 und andere Oxyde von der Form R^2O^3 mit Schwefelsäureanhydrid ähnliche durch Wasser zersetzbare Verbindungen bilden, so steht die erwähnte krystallinische Substanz nicht vereinzelt da.



mit unterschwefligsauren Salzen Schwefel aus und gehen in Oxydulsalze über; hierbei wirken die Elemente der schwefligen Säure ein: $H^2S^2O^3 = H^2O + SO^2 + S$. Die unterschwefligsauren Salze der Alkalimetalle erhält man unmittelbar durch Kochen der Lösungen der schwefligsauren Alkalimetalle mit Schwefel: $Na^2SO^3 + S = Na^2S^2O^3$. Dieselben Salze entstehen beim Einwirken von Schwefligsäuregas auf Lösungen von Schwefelmetallen, z. B. Schwefelnatrium: $2Na^2S + 2SO^2 = 2Na^2S^2O^3 + S$. Wenn man Polysulfide der Alkalimetalle an der Luft liegen lässt, so ziehen sie Sauerstoff an und gehen gleichfalls in unterschwefligsaure Salze über [42].

42) Aus den Sodarückständen, die CaS enthalten, entsteht, wenn sie sich an der Luft oxydiren, zunächst Calciumpolysulfid und dann unterschwefligsaures Calcium CaS^2O^3. Wenn Eisen oder Zink auf eine Lösung von schwefliger Säure einwirkt, so erhält man, ausser der zunächst entstehenden hydroschwefligen Säure, ein Gemisch von Salzen der schwefligen und unterschwefligen Säure, z. B.: $3SO^2 + Zn^2 = ZnSO^3 + ZnS^2O^3$. Hierbei entwickelt sich, wie auch bei der Bildung der hydroschwefligen Säure, kein Wasserstoff. Eine der gewöhnlichsten und allgemeinsten Methoden zur Darstellung von Salzen der unterschwefligen Säure besteht in der Einwirkung von **Schwefel auf die Lösung eines Alkalis**. Bei dieser Reaktion entstehen zugleich mit den unterschwefligsauren Salzen auch Metallsulfide, ebenso wie beim Einwirken von Chlor auf Alkalilösungen zugleich mit den unterchlorigsauren Salzen auch Metallchloride entstehen. Die unterschwefligsauren Salze nehmen folglich in der Reihe der Schwefelverbindungen dieselbe Stellung ein, wie die unterchlorigsauren Salze in der Reihe der Chlorverbindungen. Es erfolgt z. B. die Reaktion zwischen Natronlauge und Schwefel entsprechend der Gleichung: $6NaHO + 12S = 2Na^2S^5 + Na^2S^2O^3 + 3H^2O$. Schwefel löst sich also in den ätzenden Alkalien. In den Fabriken stellt man das unterschwefligsaure Natrium durch Glühen von Natriumsulfat mit Kohle dar, wobei zunächst Schwefelnatrium entsteht, das dann in Wasser gelöst und mit Schwefligsäuregas so lange behandelt wird, bis die Lösung eine schwach saure Reaktion annimmt. Die Flüssigkeit wird nun mit etwas Natronlauge versetzt, wobei sich Schwefel ausscheidet, und so weit eingedampft, bis sich das Salz $Na^2S^2O^3$ in Krystallen auszuscheiden beginnt. Die Sättigung der Schwefelnatriumlösung mit Schwefligsäuregas wird in verschiedener Weise ausgeführt, man lässt z. B. die Lösung in Koksthürmen herabfliessen, in welche das durch Verbrennen von Schwefel entstehenden Gas in entgegengesetzter Richtung eingeleitet wird. Ein Ueberschuss an Schwefligsäuregas muss hierbei vermieden werden, da sonst trithionsaures Salz entsteht. Auch durch doppelte Umsetzung von löslichem unterschwefligsaurem Calcium mit schwefelsaurem oder kohlensauren Natrium gewinnt man unterschwefligsaures Natrium, wobei schwefelsaures oder kohlensaures Calcium im Niederschlage erhalten wird. Unterschwefligsaures Calcium erhält man durch Einwirken von Schwefligsäuregas auf Schwefelcalcium oder aus Sodarückständen, welche man mit Wasser auslaugt und die Lösung dann eindampft, wobei sich das Salz in Krystallen mit einem Gehalt von 5 Wassermolekeln ausscheidet. Das Eindampfen muss übrigens sehr vorsichtig geschehen, damit das unterschwefligsaure Calcium sich nicht in Schwefel und schwefelsaures Calcium zersetze. Dieser Zersetzung unterliegen zuweilen auch die Krystalle des Salzes.

Das krystallinische unterschwefligsaure Natrium $Na^2S^2O^35H^2O$ ist ziemlich beständig; es verwittert nicht und löst sich bei 0° in 1 Theile und bei 20° in 0,6 Th. Wasser. Die Lösung kann kurze Zeit hindurch gekocht werden ohne dass das Salz sich verändert, wird aber das Kochen länger fortgesetzt, so scheidet sich Schwefel aus. Die Krystalle des Salzes schmelzen bei 56° und verlieren bei 100°

Obgleich bei der direkten Vereinigung des Schwefels mit Sauerstoff nur wenig SO^3 entsteht, indem derselbe hierbei fast vollständig in Schwefligsäuregas übergeht, so lässt sich dennoch aus letzterem nach vielen Methoden die höhere Oxydationsstufe des

---

alles Wasser. Das trockne Salz zerfällt beim Erhitzen in Schwefelnatrium und schwefelsaures Natrium. Durch Säuren wird die Lösung des unterschwefligsauren Natriums getrübt, indem sich äussert fein vertheilter Schwefel ausscheidet und wenn die zugesetzte Säuremenge genügend ist, so scheidet sich gleichzeitig auch Schwefligsäuregas aus, da die unterschweflige Säure selbst unbeständig ist: $H^2S^2O^3 = H^2O + S + SO^2$. Das unterschwefligsaure Natrium wird in der Praxis vielfach verwendet, z. B. in der Photographie zum Lösen des beim Einwirken des Lichtes unzersetzt gebliebenen Chlor- und Bromsilbers. Die Löslichkeit des Chlorsilbers in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium kann zur Gewinnung des Silbers aus seinen Erzen benutzt werden. In Lösung geht hierbei das Doppelsalz von unterschwefligsaurem Silber und Natrium: $AgCl + Na^2S^2O^3 = NaCl + AgNaS^2O^3$. Das unterschwefligsaure Natrium ist ein **Antichlor**, d. h. eine der zersetzenden Einwirkung des Chlors entgegenwirkende Substanz, da es vom Chlor sehr leicht oxydirt wird, wobei Schwefelsäure und Chlorwasserstoff entstehen. Mit Jod reagirt das unterschwefligsaure Natrium in anderer Weise. Diese Reaktion ist durch die Genauigkeit ihres Verlaufs höchst bemerkenswerth. Das Jod entzieht dem Salze genau die Hälfte des Natriums und führt es in tetrathionsaures Natrium über: $2Na^2S^2O^3 + J^2 = 2NaJ + Na^2S^4O^6$. Das unterschwefligsaure Natrium wird daher in Lösung zur quantitativen Bestimmnng von freiem Jod benutzt. Da aus Jodkalium durch Chlor freies Jod ausgeschieden wird, so kann auf diese Weise auch freies Chlor quantitativ bestimmt werden, wenn zu der chlorhaltigen Flüssigkeit Jodkalium zugesetzt wird. Da ferner viele höhere Oxydationsstufen gleichfalls Jod aus Jodkalium oder Chlor aus Chlorwasserstoff ausscheiden (z. B. die höheren Oxyde des Mangans, des Chroms und and.), so lässt sich mittelst unterschwefligsauren Natriums nach der Menge des ausgeschiedenen Jods auch die Menge dieser höheren Oxyde bestimmen. Genaueres findet man hierüber in den Lehrbüchern für analytische Chemie.

Wenn man eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium allmählich mit der Lösung eines Bleisalzes versetzt, so entsteht (zunächst ein lösliches Doppelsalz und bei schneller Reaktion PbS und dann) ein weisser Niederschlag von unterschwefligsaurem Blei $Pb^2S^2O^3$. Dieses Salz erleidet bei 200° eine Aenderung und entzündet sich. Kupferoxydsalze werden beim Vermischen ihrer Lösungen mit unterschwefligsaurem Natrium durch die in dem Salze enthaltene schweflige Säure zu Kupferoxydul reduzirt, welches jedoch nicht ausfällt, da es in unterschwefligsaures Salz übergeht und mit dem unterschwefligsauren Natrium ein lösliches Doppelsalz bildet. Solche Doppelsalze der Kupferoxyduls können als ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel benutzt werden. Bei der Bildung von unterschwefligsaurem Kupferoxydul entfärbt sich die Lösung und beim Erhitzen derselben scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer aus.

Das Verhältniss zwischen der unterschwefligen Säure und den anderen Säuren des Schwefels ergibt sich aus der Zusammenstellung der folgenden Formeln:

Schweflige Säure $SO^2H(OH)$.
Schwefelsäure $SO^2OH(OH)$.
Unterschweflige Säure $SO^2SH(OH)$.
Hydroschweflige Säure $SO^2H(SO^2H)$.
Dithionsäure $SO^2OH(SO^2OH)$.

Einige Zeit lang wurde angenommen, dass nur wasserhaltige Salze der unterschwefligen Säure existiren, denen daher die Zusammensetzung $H^4S^2O^4$ oder H^2SO^2 zugeschrieben wurde; Popp erhielt aber auch wasserfreie Salze.

Schwefels, das **Schwefelsäureanhydrid**, SO^3, (Schwefeltrioxyd) darstellen. Dasselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur eine krystallinische, leicht (bei 16°) schmelzende und sich auch leicht (bei 46°) verflüchtigende Substanz, die aus der Luft energisch Feuchtigkeit anzieht. Trotz seiner Entstehung durch Addition von Sauerstoff zu SO^2 besitzt das Schwefelsäureanhydrid die Fähigkeit zu weiteren Additionen. Es verbindet sich z. B. mit H^2O, HCl, NH^3, mit vielen Kohlenwasserstoffen, sogar mit H^2SO^4, B^2O^3, N^2O^3 u. s. w. von den Basen schon ganz abgesehen, welche in den Dämpfen des Anhydrids direkt zu schwefelsauren Salzen verbrennen. Um die Oxydation des Schwefligsäuregases SO^2 Schwefelsäureanhydrid SO^3 zu bewirken muss man es im Gemisch mit trocknem Sauerstoff (oder trockner Luft) über erhitzten Platinschwamm leiten; unter dessen Einwirkung geht dann die Addition des Sauerstoffs vor sich. Durch Erhöhung des Drukes wird die Reaktion beschleunigt (Hänisch). Wenn das hierbei entstehende Produkt in ein abgekühltes Gefäss geleitet wird, so setzt sich an dessen Wandungen das krystallinische Schwefelsäureanhydrid ab; da aber Spuren von Feuchtigkeit schwer abzuhalten sind, so enthält dasselbe immer Verbindungen mit dem Hydrate: $H^2S^2O^7$ und $H^2S^4O^{13}$, durch deren Beimengung die Eigenschaften des Anhydrids eine so tief gehende Aenderung erleiden (Weber), dass früher sogar zwei Modifikationen des Anhydrides angenommen wurden (Marignac, Schulz-Sellac und and.) Schwefelsäureanhydrid erhält man auch (wenn auch nicht vollkommen rein, so doch vollkommen wasserfrei durch Destillation über Phosphorsäureanhydrid) aus einigen wasserfreien oder wenig Wasser enthaltenden schwefelsauren Salzen, die sich beim Erhitzen zersetzen. Zu diesen Salzen gehören z. B. das saure schwefelsaure Natrium $NaHSO^4$ und das pyroschwefelsaure Natrium $Na^2S^2O^7$ (Seite 537), sowie auch $FeSO^4$ und einige andere Salze, die sich beim Erhitzen unter Abgabe von Schwefelsäureanhydrid zersetzen. Wenn ein schwefelsaures Salz sich erst bei sehr hohen Temperaturen zersetzt, so erhält man kein Schwefelsäureanhydrid, da dieses dann schon in Sauerstoff und Schwefligsäuregas zerfällt. Eisenvitriol, d. h. schwefelsaures Eisenoxydul, aus welchem, wie soeben angegeben, leicht Schwefelsäureanhydrid erhalten wird, scheidet beim Erhitzen zunächst sein Krystallisationswasser aus, wobei jedoch die letzte Wassermolekel, ebenso wie aus dem schwefelsauren Magnesium, nur schwierig entweicht. Die Ausscheidung dieser Molekel erfolgt wol bei stärkerem Erhitzen, aber nicht vollständig, weil dann das Schwefelsäureanhydrid theilweise durch das entstehende Eisenoxydul FeO, zersetzt wird, welches sich zu Eisenoxyd Fe^2O^3 oxydirt und das Anhydrid, SO^3, in Schwefligsäuregas überführt. Die Zersetzungsprodukte des Eisenvitriols sind also: Eisenoxyd Fe^2O^3, Schwefligsäuregas SO^2 und Schwefelsäureanhydrid

SO^3, entsprechend der Gleichung: $2FeSO^4 = Fe^2O^3 + SO^2 + SO^3$. Da nun aber das Salz noch Wasser zurückhält, so entsteht ausserdem auch theilweise das Hydrat H^2SO^4, in welchem sich das Anhydrid SO^3 löst. Auf diese Weise wurde die Schwefelsäure früher lange Zeit hindurch gewonnen, namentlich in der Gegend von Nordhausen, infolge dessen die Säure aus dem Eisenvitriol auch die Bezeichnung **Nordhäuser Vitriolöl** erhielt. Gegenwärtig gewinnt man dasselbe durch Einleiten der flüchtigen Zersetzungsprodukte des Eisenvitriols in Schwefelsäure, die auf gewöhnliche Weise dargestellt ist. In der Schwefelsäure löst sich nur das Schwefelsäureanhydrid, nicht aber das Schwefligsäuregas. Besser als durch Erhitzen von $FeSO^4$ oder $Na^2S^2O^7$ (dessen Zersetzung erst bei 600° erfolgt) lässt sich das Schwefelsäureanhydrid durch Erhitzen eines Gemisches von $Na^2S^2O^7$ mit $MgSO^4$ darstellen, weil dann im Rückstande das beständige Doppelsalz $MgNa^2(SO^4)^2$ erhalten wird.

Das Nordhäuser Vitriolöl, aus dem sich das Schwefelsäureanhydrid leicht ausscheidet, raucht an der Luft und wird daher auch **rauchende Schwefelsäure** genannt. Dieser Rauch ist nichts anderes als dampfförmiges Schwefelsäureanhydrid, das sich mit der Feuchtigkeit der Luft verbindet und hierbei in nicht flüchtige Schwefelsäure (Hydrat) übergeht [43]).

Das Nordhäuser Vitriolöl, — eine Lösung von SO^3 in H^2SO^4 — enthält eine besondere Verbindung dieser beiden Substanzen: die sogenannte **Pyroschwefelsäure**, d. h. das unvollständige Anhydrid der Schwefelsäure, das seiner Zusammensetzung $H^2S^2O^7$ nach $Na^2S^2O^7$, $K^2Cr^2O^7$ und ähnlicher Pyrosalzen oder wasserfreien sauren Salzen entspricht. Die Bindung zwischen H^2SO^4 und SO^3 ist

43) Am einfachsten lässt sich das Schwefelsäureanhydrid aus der Nordhäuser Schwefelsäure gewinnen, die man zu diesem Zwecke in einer Glasretorte erhitzt. Der Retortenhals muss luftdicht in die Vorlage—einen Kolben eingestellt sein, der gut abzukühlen und mit einem Trockenrohre zu versehen ist, um die Feuchtigkeit der Luft abzuhalten. Dem flüchtigen Anhydride, das sich nun beim Erhitzen in der Vorlage verdichtet, mengt sich jedoch immer auch Schwefelsäure, d. h. das Hydrat bei, das sich infolge der schnellen Absorption von Feuchtigkeit aus dem Anhydride bildet. Reines Schwefelsäureanhydrid erhält man erst nach wiederholter Destillation mit Phosphorsäureanhydrid, wenn man unter Ausschluss von Luft, z. B. in zugeschmolzenen Gefässen arbeitet.

Das gewöhnliche Schwefelsäureanhydrid, das noch etwas Hydrat enthält, ist eine weisse, schneeartige, sehr flüchtige Masse, die bei 16° zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt, deren spezifisches Gewicht bei 26° = 1,91 und bei 47° = 1,81 ist; der Siedepunkt liegt bei 46°. Bei längerem Aufbewahren erleidet diese Masse die Aenderung, dass eine geringe Menge von H^2SO^4 sich allmählich mit einer grösseren Menge von SO^3 zu Polyschwefelsäuren $H^2SO^4nSO^3$ verbindet, welche schwer schmelzen und beim Erhitzen zerfallen (Marignac). Wenn absolut kein Wasser zugegen ist, so tritt diese Steigerung der Schmelztemperatur nicht ein (Weber) und das Anhydrid bleibt lange flüssig; es schmilzt bei ungefähr + 15°, destillirt bei 46° und besitzt bei 16° das spezifische Gewicht 1,94.

jedenfalls nur eine schwache, denn SO^3 lässt sich aus der Pyrosäure leicht durch Erwärmen ausscheiden. Um die bestimmte Verbindung dieser beiden Körper zu erhalten, kühlt man die Nordhäuser Schwefelsäure bis auf 5° ab oder man destillirt besser einen Theil derselben ab, damit in die Vorlage alles SO^3 und H^2SO^4 theilweise übergehe; dann erstarrt das Destillat schon bei gewöhnlicher Temperatur, weil die Verbindung $H^2SO^4SO^3$ bei 35° schmilzt. Obgleich dieser Körper mit Wasser, Basen u. s. w. wie ein Gemisch aus SO^3 und H^2SO^4 reagirt, so muss dennoch in Anbetracht der auch im freien Zustande existirenden Verbindung $H^2S^2O^7$, welche Salze und das Chloranhydrid $S^2O^5Cl^2$ bildet [44]), eine besondere Pyroschwefelsäure angenommen werden, die ihrem Wesen nach der Pyrophosphorsäure entspricht, jedoch mit dem Unterschiede, dass letztere viel beständiger ist und sogar mit Wasser nicht direkt in das vollständige Hydrat übergeht. Die in Wasser gelösten Salze $M^2S^2O^7$ reagiren wie die sauren Salze $MHSO^4$, während die unvollständigen Hydrate der Phosphorsäure (HPO^3, $H^4P^2O^7$) in wässriger Lösung selbstständige Reaktionen besitzen, durch welche sie sich von den Salzen der vollständigen Hydrate unterscheiden.

Die **Schwefelsäure** H^2SO^4 entsteht aus ihrem Anhydride SO^3 und Wasser unter sehr bedeutender Wärmeentwickelung; auf $SO^3 + H^2O$ werden 21300 Wärme-Einheiten entwickelt. Die praktischen Darstellungsmethoden der Schwefelsäure, sowie die meisten ihrer bekannten Bildungsweisen beruhen auf der Oxydation von SO^2 zu Schwefelsäureanhydrid, welches dann mit Wasser in die Säure

---

44) Das Chloranhydrid der Pyroschwefelsäure oder das **Pyrosulfurylchlorid** $S^2O^5Cl^2$ entspricht der Pyroschwefelsäure ebenso wie SO^2Cl^2 der Schwefelsäure und kann als eine Verbindung des Chloranhydrids der letzteren mit SO^3 betrachtet werden: $S^2O^5Cl^2 = SO^2Cl^2 + SO^3$. Man erhält das Pyrosulfurylchlorid durch Einwirken von SO^3-Dämpfen auf Chlorschwefel: $S^2Cl^2 + 5SO^3 = 5SO^2 + S^2O^5Cl^2$ und auch beim Einwirken von JCl^5 im Ueberschusse auf Schwefelsäure (oder deren erstes Chloranhydrid SHO^3Cl) (Michaelis). Es ist eine ölige Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,8, die bei 150° siedet. Die Dämpfe des Pyrosulfurylchlorids besitzen, wie Konowalow feststellte (Seite 347), eine normale Dichte. Wir machen darauf aufmerksam, dass das Pyrosulfurylchlorid auch beim Einwirken von SO^3 auf SCl^4, sowie auf CCl^4 entsteht und dass die letztere Substanz ein Metalepsieprodukt von CH^4 ist, so dass die Vergleichung von SCl^2 und S^2Cl^2 mit Metalepsieprodukten (vergl. weiter unten) auch durch spezielle Reaktionen gerechtfertigt wird. Rose, der zuerst das Pyrosulfurylchlorid erhielt, betrachtete dasselbe als $SCl^6 5SO^3$, weil zu der Zeit man noch überall bestrebt war zwei einander polar-entgegengesetzte Bestandtheile aufzufinden. Diese Verbindung wurde nun damals sogar als Beweis für die Existenz von SCl^6 angeführt. Durch kaltes Wasser wird das Pyrosulfurylchlorid zersetzt, jedoch langsamer, als SO^3HCl und andere Chloranhydride.

Das Verhältniss der Pyroschwefelsäure zu der normalen Schwefelsäure wird sofort klar, wenn man die Formel der letzteren durch $OH(SO^3H)$ wiedergibt, denn das Sulfoxyl (SO^3H) ist offenbar dem Hydroxyl OH und folglich auch H äquivalent; wenn man daher im Wasser beide Wasserstoffe durch diesen Rest ersetzt, so erhält man $(SO^3H)^2O$, d. h. die Pyroschwefelsäure.

übergeht. Die technische Gewinnung ist im 6-ten Kapitel, Seite 316 beschrieben worden. Die in den Bleikammern entstehende Schwefelsäure ist mit viel Wasser verdünnt und ausserdem nicht rein, denn sie löst in den Kammern Stickstoffoxyde und Bleiverbindungen uud enthält noch Beimengungen, die mit dem Schwefligsäuregase in gas- oder dampfförmigem Zustande aus dem Schwefel hineingelangen (z. B. Arsenverbindungen). Die meisten dieser Beimengungen werden gewöhnlich nicht weiter beachtet, da sie der praktischen Verwendung der Schwefelsäure nur selten im Wege stehen. Man ist meistens nur bestrebt nach Möglichkeit alles Wasser zu entfernen, das sich ohne das Hydrat der Schwefelsäure zu zersetzen abscheiden lässt [45]), d. h. man sucht aus der verdünnten Säure das Hydrat H^2SO^4 zu gewinnen. Dies lässt sich einfach durch Erhitzen erreichen, da hierbei das Wasser aus der verdünnten Säure verdunstet. Jedes Gemisch von Wasser mit H^2SO^4 beginnt, wenn es bis auf eine bestimmte Temperatur erwärmt wird, Wasserdämpfe auszuscheiden. Bei niedrigerer Temperatur findet keine Verdampfung von Wasser statt und das Gemisch kann sogar aus der Luft Feuchtigkeit absorbiren. In dem Maase wie das Wasser entweicht steigt auch die Temperatur, bei der die Entweichung stattfindet; — je verdünnter die Schwefelsäure ist, bei desto niedrigerer Temperatur gibt sie ihr Wasser ab. Aus verdünnten Schwefelsäurelösungen kann daher die Verdampfung des Wassers leicht in Gefässen aus Blei (bis 60°B.) und natürlich auch aus Glas bewerkstelligt werden, da bei relativ niedriger Temperatur weder Blei, noch Glas von der verdünnten Säure angegriffen werden. Wenn aber zugleich mit der Verdampfung des Wassers die Temperatur beständig zunimmt, so beginnt auch die konzentrirter werdende Schwefelsäure auf das Blei einzuwirken, (wobei Schwefligeäuregas entweicht

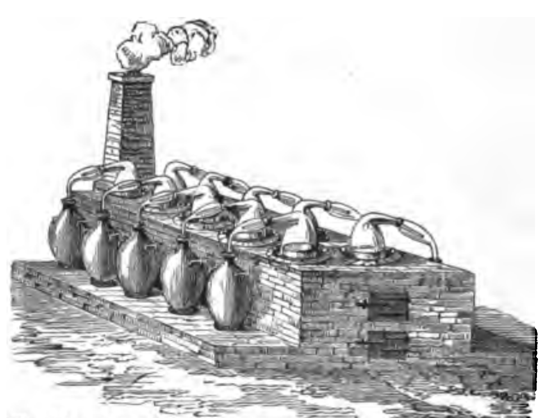


Fig. 136. Apparat zur Konzentrirung von Schwefelsäure in Glasretorten. Der Hals einer jeden Retorte wird in eine besonders gebogene Allonge eingesetzt, deren absteigender Theil in ein Gefäss aus Thon oder Glas mündet. In diesen Gefässen, welche die Vorlage bilden, kondensirt sich nicht allein das entweichende Wasser, sondern auch Schwefelsäure, so dass sich darin schwache Schwefelsäure ansammelt.

45) Die Vertreibung des Wassers oder die Konzentration bis fast zu H^2SO^4 wird aus zweierlei Gründen ausgeführt: erstens um beim Transport der Säure kein Wasser mitzuführen (denn die Verjagung desselben verursacht geringere Kosten, als der Transport auf weite Entfernungen) und zweitens, weil zu vielen Zwecken,

und Pb in schwefelsaures Blei übergeht). Die vollständige Vertreibung des Wassers aus der Schwefelsäure kann daher in Bleigefässen (Bleipfannen) nicht ausgeführt werden, man erreicht dieselbe in Glasretorten (*Fig. 136*) oder besser in Platingefässen.

Bei der **Konzentration der Schwefelsäure** in Glasretorten wird die verdünnte Säure so lange erhitzt als noch Wasserdämpfe entweichen und bis die Schwefelsäure selbst überzugehen beginnt, d. h. bis im Rückstande eine Säure von derselben Zusammensetzung wie im Destillate erhalten wird; dieses tritt bei einer Temperatur von 320° ein, wenn die Dichte der Schwefelsäure 1,847 (= 66° Baumé) erreicht [46]).

Zur kontinuirlichen Konzentration der Schwefelsäure benutzt man Platingefässe (Fig. 137), die aus der Retorte B bestehen, aus dessen Helm E das Dampfleitungsrohr EF geht und in den das Heberrohr RH eingesetzt ist, durch welches die konzentrirte Schwefelsäure abgehebert wird. Die schon vorher in den Bleipfannen bis zu der Dichte von 60° Baumé, d. h. dem spezifischen Gewichte 1,7 konzentrirte Schwefelsäure wird durch einen besonderen Trichter (E') fortwährend in den oberen Theil des Apparates eingelassen, da sie leichter als die bereits konzentrirte Säure ist und auch leichter ihr Wasser ausscheidet, wenn sie sich in der Retorte über der letzteren befindet. Beim Erhitzen der

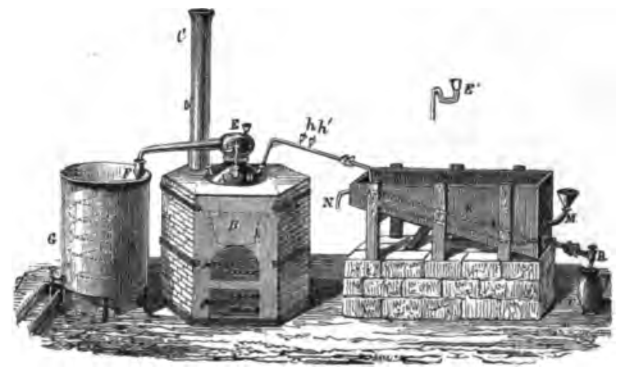


Fig. 137. Platinapparat zur fabrikmässigen Konzentration von Schwefelsäure.

z. B. zum Reinigen des Kerosins die konzentrirte Säure erforderlich ist. Durch diese Gründe erklärt sich die von Jahr zu Jahr sich steigernde Produktion des Schwefelsäureanhydrids, welche mit der Zeit wahrscheinlich mit dem Bleikammerprozesse selbst in ernste Konkurrenz treten wird.

46) Die Schwierigkeit der Entfernung der letzten Spuren von Wasser offenbart sich auch darin, dass das Sieden der Säure zuletzt sehr ungleichmässig wird, indem es bald ganz aufhört, bald wieder plötzlich unter reichlicher Bildung von Dämpfen stossweise beginnt, so dass sogar der Apparat selbst aufgeworfen wird, Glasretorten zerspringen infolge dessen. Die Konzentration der Schwefelsäure wird daher zuletzt am besten in Platingefässen ausgeführt, die ausserdem eine ununterbrochene Destillation gestatten.

Platinretorte verdichten sich die entweichenden Wasserdämpfe im Kühler FG, während die konzentrirte Schwefelsäure, in dem Maasse wie die verdünnte Säure zugegossen wird, durch das Heberrohr HR abfliesst. Durch den Hahn R lässt sich dieser Abfluss der konzentrirten Säure vom Boden der Platinretorte so reguliren, dass man beständig eine Säure von gleichem spezifischen Gewichte erhält. Zu diesem Zwecke befindet sich in der Vorlage r, in die das Heberrohr mündet, ein Areometer, mittelst dessen man die Dichte der abfliessenden Säure fortwährend beobachten kann; wenn z. B. die Dichte unter 66° B. sinkt, so verlangsamt man mit Hilfe des Hahnes den Abfluss der Säure, welche dann länger in der Retorte verbleiben und auch mehr Wasser verlieren wird [47]).

Die **Schwefelsäure** ist eigentlich **nicht flüchtig**, denn bei ihrer sogenannten Siedetemperatur [48]) zersetzt sie sich in ihr Anhydrid und Wasser; die Siedetemperatur (338°) ist also nichts anderes als die Temperatur der Zersetzung. Die Zersetzungsprodukte $SO^3 + H^2O$ sind Substanzen, deren Siedepunkte bedeutend niedriger liegen, als die Zersetzungstemperatur der Schwefelsäure. Dass die Schwefelsäure bei ihrer Destillation diesem Zersetzungsprozesse unterliegt, ergibt sich aus den Beobachtungen von Bineau über die Dampfdichte derselben. In Bezug auf Wasserstoff

47) Die grösste Menge Schwefelsäure wird bei der Sodafabrikation zum Einwirken auf Kochsalz verbraucht. Hierzu genügt eine Säure, deren Dichte 60° Baumé entspricht. Die Dichte der Kammersäure beträgt 1,57 oder 50°—51° Baumé; sie enthält noch 35 pCt. Wasser. Beim Eindampfen in den Bleipfannen verliert sie ungefähr 15 pCt. Wasser und in den Glas- und Platinretorten scheidet sich fast alles übrige Wasser aus. Eine Säure von 66° Baumé = 1,847 enthält ungefähr 96 pCt. Hydrat H^2SO^4. Sowol bei grösserem, als auch geringerem Gehalte an Wasser nimmt die Dichte ab; das Maximum derselben entspricht dem Gehalte an $97\frac{1}{2}$ pCt. H^2SO^4.

Wenn beim Eindampfen die Schwefelsäure 66° Baumé, oder die Dichte 1,84, erreicht hat, so erweist sich eine weitere Konzentration als unmöglich, weil die erhaltene Säure sich dann unverändert überdestilliren lässt. Die **Destillation der Schwefelsäure** wird in den Fabriken gewöhnlich nicht ausgeführt. Wenn daher besonders reine Schwefelsäure erforderlich ist, so muss sie schon im Laboratorium destillirt werden. Man benutzt dazu Platinretorten mit entsprechendem Kühler und Vorlage oder auch Glasretorten. Bei Anwendung der letzteren muss die Destillation mit besonderer Vorsicht ausgeführt werden, weil das Sieden der Schwefelsäure selbst unter starkem Stossen und noch viel ungleichmässiger erfolgt, als das Verjagen der letzten Theile des in der Säure enthaltenen Wassers. Am gefahrlosesten ist es, wenn man die mit der Säure gefüllten Glasretorten nicht von unten, sondern von den Seiten aus erhitzt und zugleich den Boden der Retorte vor dem unmittelbaren Erhitzen schützt, weil dann das Sieden der Flüssigkeit nicht in ihrer ganzen Masse, sondern nur von der Oberfläche aus und infolge dessen auch viel ruhiger vor sich geht. Ein ruhigeres Sieden wird auch erreicht, wenn man die Retorte mit guten Wärmeleitern umgibt, z. B. mit Eisenfeilspänen, oder wenn man in die Schwefelsäure ein Bündel von Platindrähten taucht, an denen dann die beim Erhitzen entstehenden Dämpfe aufsteigen.

48) Nach den Bestimmungen von Regnault beträgt die Tension des Wasser-



ist diese Dichte zweimal geringer als die Dichte, welche die Schwefelsäure ihrer Zusammensetzung H^2SO^4 nach haben müsste; diese müsste nämlich 49 betragen, während die beobachtete Dichte = 24,5 ist. Ausserdem enthalten die zuerst übergehenden Antheile der Schwefelsäure, nach Marignac, weniger Wasser als die zurückbleibenden oder die zuletzt überdestillirenden Antheile. Es erklärt sich dies durch die bei der Destillation stattfindende Zersetzung, bei welcher ein Theil des entstehenden Wassers durch die übrige Masse der Schwefelsäure zurückgehalten wird, so dass, im Destillate zunächst ein Gemisch von Schwefelsäure mit SO^3- d. h. rauchende Schwefelsäure erhalten wird. Das bestimmte Hydrat H^2SO^4 erhält man durch Abkühlen (unter 0°) von stark konzentrirter, möglichst reiner Schwefelsäure, der man eine geringe Menge von Schwefelsäureanhydrid zusetzt (da ein geringer Gehalt an Wasser das Erstarren schon verhindert). Hierbei krystallisirt zunächst das normale Hydrat, während ein Theil der Säure flüssig bleibt. Giesst man nun diesen flüssigen Theil ab und lässt die Krystalle in derselben Weise noch mehrere mal ausfrieren, so erhält man das vollkommen reine **normale Schwefelsäurehydrat** H^2SO^4, das bei 10° schmilzt. Durch einige Procente beigemengten Wassers wird die Erstarrungstemperatur bedeutend erniedrigt. An der Luft raucht das Schwefelsäurehydrat bei gewöhnlicher Temperatur nicht, aber schon bei 40° zeigen sich merkliche Nebel, welche durch die eintretende Zersetzung bedingt werden, indem SO^3 sich verflüchtigt, während H^2O von der übrigen Masse der Säure zurückgehalten wird. Hierdurch erklärt es sich, das selbst in einer trocknen Atmosphäre das Hydrat H^2SO^4 allmählich schwächer wird, und zuletzt einen Wassergehalt von $1^1/_2$ Procent aufweist. Es erweist sich also, dass eine so gewöhnliche und dem Anscheine nach

dampfes, der aus den Schwefelsäurehydraten $H^2SO^4nH^2O$ ausgeschieden wird, in Millimetern Quecksilbersäule und bei den Temperaturen:

	$t = 5°$	15°	30°
$n = 1$	0,1	0,1	0,2
2	0,4	0,7	1,5
3	0,9	1,6	4,1
4	1,3	2,8	7,0
5	2,1	4,2	10,7
7	3,2	6,2	15,6
9	4,1	8,0	19,6
11	4,4	9,0	22,2
17	5,5	10,6	26,1.

Nach Lunge erreicht diese Tension des Wasserdampfes den Barometerdruck von 720—730 Millimetern bei einem Gehalte an p Procenten H^2SO^4, bei folgenden Temperaturen:

$p =$	10	20	30	40	50	60
$t =$	102°	105°	108°	114°	124°	141°
$p =$	70	80	85	90	95	
$t =$	170°	207°	233°	262°	295°.	

so beständige Substanz wie die Schwefelsäure schon bei niedrigen Temperaturen einer Zersetzung unterliegt, welche jedoch nur so weit geht, bis der Wassergehalt auf $1^1/_2$ pCt. gestiegen ist, was ungefähr der Zusammensetzung $H^2O12H^2SO^4$ entspricht [49]).

Die konzentrirte Schwefelsäure wird in der Praxis Vitriolöl genannt in Anbetracht ihrer früheren Gewinnung aus Eisenvitriol und ihres öligen Aussehens, denn beim Uebergiessen aus einem Gefässe in ein anderes fliesst sie wie die meisten Oele in einem dicken, relativ wenig beweglichen Strahle aus, wodurch sie sich von den leicht beweglichen Flüssigkeiten: Wasser, Alkohol, Aether und ähnlichen scharf unterscheidet. Von den Eigenschaften der Schwefelsäure ist zunächst ihre Fähigkeit sich mit anderen Verbindungen zu vereinigen zu beachten. Wir sahen bereits, dass sie sich mit ihrem Anhydride und mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle verbindet und mit Wasser, in dem sie sich löst, mehr oder weniger beständige Verbindungen bildet. Beim Vermischen von Schwefelsäure mit Wasser findet eine sehr bedeutende Wärmeentwickelung statt [50]).

Ausser dem normalen Hydrate H^2SO^4 (Schwefelsäuremonohy-

---

49) Es liegt gegenwärtig kein Grund vor dieses System, das sich im Gleichgewicht befindet und unter den gewöhnlichen Bedingungen sich nicht unterhalb 338° zersetzt, für eine bestimmte Verbindung zu halten. Dittmar stellte fest, als er dieses System unter verschiedenen Drucken, von 30 bis zu 2140 Millimeter (Quecksilbersäule), der Destillation unterwarf, dass die Zusammensetzung des Rückstandes fast unverändert bleibt, denn er fand in demselben von 99,2 bis zu 98,2 pCt normalen Hydrats, obgleich die Siedetemperatur unter 30 mm. Druck 210° und unter 2140 mm. 382° betrug. Hierbei stellte sich die für die Praxis wichtige Thatsache heraus, dass die Destillation der Schwefelsäure unter einem Drucke von zwei Atmosphären äusserst ruhig vor sich geht.

Durch Destilliren lässt sich die Schwefelsäure von den meisten Beimengungen reinigen, wenn die Antheile, die zuerst und zuletzt übergehen, entfernt werden. Die ersten Antheile der Destillation enthalten Stickstoffoxyde, HCl u. s. w., die letzten schwer flüchtige Beimengungen. Die beigemengten Stickstoffoxyde lassen sich durch Erwärmen der Säure mit Kohle vollständig entfernen, da sie sich hierbei als Gase verflüchtigen. Zur Entfernung des Arsens muss die Schwefelsäure zuerst mit Mangandioxyd MnO^2 erhitzt und dann destillirt werden. Das Arsen bleibt hierbei als nicht flüchtige Arsensäure zurück, wenn es dagegen nicht vorher durch MnO^2 oxydirt wird, so kann es als flüchtige arsenige Säure in das Destillat übergehen. Ferner lässt sich das Arsen auch als arsenige Säure entfernen, wenn man zunächst die vorhandene Arsensäure reduzirt und dann durch die zu reinigende Schwefelsäure unter Erwärmen Chlorwasserstoff durchleitet, welcher mit As^2O^3 das sich leicht verflüchtigende Arsenchlorid $AsCl^3$ bildet.

50) Die Wärmemenge, die sich beim Vermischen von H^2SO^4 mit Wasser entwickelt, wird durch die mittlere Kurve des auf Seite 87 (Fig 28) mitgetheilten Diagramms zum Ausdruck gebracht. Die Abszissen geben den Procentgehalt an H^2SO^4 in der entstehenden Lösung an und die Ordinaten die Mengen der Wärmeeinheiten, welche der Bildung von 100 Kubikcentimetern Lösung (bei 18°) entsprechen. Die Berechnung ist auf Grund der Bestimmungen von Thomsen ausgeführt worden, aus denen hervorgeht, dass 98 Gramm oder die molekulare Menge H^2SO^4

drat) existirt noch ein **anderes bestimmtes Schwefelsäurehydrat**: $H^2SO^4H^2O$ (aus 84,48 pCt. normalen Hydrats und 15,52 pCt. Wasser), welches sehr leicht schon bei 8° in grossen sechsseitigen Prismen krystallisirt und bei 210° seine Molekel Wasser verliert [51]).

Wenn nun die Hydrate H^2SO^4 und $H^2SO^4H^2O$ bei niederen Temperaturen als bestimmte Verbindungen existiren, wenn dieselbe Eigenschaft auch der Pyroschwefelsäure $H^2SO^4SO^3$ zukommt, wenn bei höheren Temperaturen alle diese Verbindungen sich mehr oder weniger leicht zersetzen, indem sie SO^3 oder H^2O ausscheiden, wobei diese Zersetzungsprodukte der Schwefelsäure sich von einander vollständig lostrennen, — so muss von SO^3 bis zu H^2O eine ununterbrochene Reihe von homogenen Körpern vorhanden sein, welche im flüssigen Zustande als Lösungen erscheinen werden. Da aber unter diesen Körpern die oben angeführten bestimmten Verbindungen zu unterscheiden sind, welche nicht in den dampfförmigen, wol aber in den festen Zustand übergehen können, so ist man zur Erlangung eines richtigen Urtheils gezwungen von der Zustandsänderung abzusehen und nach anderen Mitteln zu suchen, die es ermöglichen die Existenz einer jeden bestimmten Verbindung zwischen SO^3 und H^2O festzustellen. Als Richtschnur kann hierbei die Aenderung jeder Eigenschaft dienen, welche durch eine Aenderung in der Zusammensetzung der Schwefelsäurelösungen bedingt wird. Bei den bestimmten Verbindungen müssen die Aenderungen der Eigenschaften in einer anderen Weise erfolgen, wie

---

beim Zusammentreten mit m Molekeln Wasser (m 18 g.) die folgenden Wärme-Einheiten R entwickeln:

$m =$	1	2	3	5	9
R =	6379	9418	11137	13108	14952
c =	0,432	0,470	0,500	0,576	0,701
T =	127°	149°	146°	121°	82°

$m =$	19	49	100	200
R =	16256	16684	16859	17066
c =	0,821	0,914	0,954	0,975
T =	45°	19°	9°	5°.

Durch c ist die spezifische Wärme von $H^2SO^4mH^2O$ (nach Marignac und Pfaundler) bezeichnet und durch T die Temperaturerhöhung, die beim Vermischen von H^2SO^4 mit m H^2O erfolgt. Aus dem angeführten Diagramm geht hervor, dass die Kontraktion und die Temperaturerhöhung einander fast parallel sind.

51) Wie das normale Hydrat, so bildet auch $H^2SO^4H^2O$ mit überschüssigem Schnee eine Kältemischung, d. h. es findet Absorption von Wärme statt (auf Kosten der latenten Schmelzwärme). Die Molekel H^2SO^4 absorbirt beim Schmelzen 960 Wärme-Einheiten und $H^2SO^4H^2O$ 3680 W. E. Wenn z. B. eine Molekel dieses Hydrates im festen Zustande mit 17 Molekeln Schnee vermischt wird, so werden 18080 W.-E. absorbirt, da $17H^2O$ 17.1430 W. E. absorbiren und das Hydrat mit Wasser 9800 W. E. entwickelt. Da die spezifische Wärme der entstehenden Verbindung $H^2SO^418H^2O = 0,813$ ist, so wird die Temperaturerniedrigung 52°.6 betragen. Es lässt sich also mittelst Schwefelsäure und Schnee eine starke Abkühlung hervorrufen.

dies auch in Wirklichkeit der Fall ist Es sind jedoch nur wenige Eigenschaften mit genügender Genauigkeit bestimmt. Dennoch lässt sich aus den vielen an Schwefelsäurelösungen ausgeführten Bestimmungen ersehen, dass die oben angeführten bestimmten Verbindungen sich durch eigenthümliche Merkmale in den stattgefundenen Aenderungen unterscheiden. Als Beispiel weise ich auf die Aenderungen im spezifischen Gewichte hin, welche bei Aenderungen der Temperatur eintreten (d. h. auf $\frac{ds}{dt}$, wenn s das spezifische Gewicht und t die Temperatur ist). Für das normale Hydrat H^2SO^4 ergibt sich $\frac{ds}{dt}$ oder K aus folgender Gleichung:

$$S = 18528 - 10{,}65t + 0{,}013t^2,$$

in welcher S das spezifische Gewicht bei t^0 ist, wenn das spez. Gew. des Wassers bei $4^0 = 1000$. Folglich ist $K = 10{,}65 - 0{,}026t$, d. h das spezifische Gewicht von H^2SO^4 nimmt beim Steigen der Temperatur um je einen Grad bei 0^0 um 10,65 ab, bei 10^0 — um 10,39, bei 20^0 um 10,13 und bei 30^0 um 9,87 [52]). Für Lösungen dagegen, welche mehr SO^3 enthalten, als das Hydrat H^2SO^4, (d. h. für rauchende Schwefelsäure), sowie auch für Lösungen, die noch Wasser enthalten, ist der Werth von K grösser als für H^2SO^4. Für die Lösuug $SO^32H^2SO^4$ z. B. beträgt bei 10^0 $K = 11{,}0$ und für $SO^3H^2SO^4$ bei 10^0 ist $K = 10{,}9$, während für H^2SO^4 bei 10^0, wie bereits angegeben, $K = 10{,}4$ ist. Wenn H^2SO^4 mit Wasser verdünnt wird, so geht die Zunahme des Werthes von K bis zur Bildung der Lösung $H^2SO^4H^2O$ (für welche $K = 11{,}1$ bei 10^0 ist), worauf bei weiterem Verdünnen wieder eine Abnahme eintritt. Folglich haben sich hier beide Hydrate H^2SO^4 und $H^2SO^4H^2O$ durch eine Aenderung in dem Werthe von K bemerkbar gemacht.

Von allen Eigenschaften der Schwefelsäurelösungen ist das spezifische Gewicht am genauesten untersucht worden. Aus den Bestimmungen von Bineau, Kremers, Lunge und Naef, Marignac, Mendelejeff, Ostwald, Schertel und Winkler ergeben sich für Schwefelsäurelösungen bei 0^0 (Wasser bei $4^0 = 1000$) die folgenden spezifischen Gewichte (im luftleeren Raume) [53]):

	H^2O	s =	9998,7	p =	0
H^2SO^4 + 400	H^2O	»	10099	»	1,34
» » 200	»	»	10192	»	2,65
» » 100	»	»	10372	»	5,16

52) Wenn z. B. bei 19^0 das spezifische Gewicht von $H^2SO^4 = 18330$ ist, so wird es bei $20^0 = 18330 - (20-19)\ 10{,}13 = 18320$ sein.

53) Historische und genaue experimentelle Angaben über das spezifische Gewicht von Schwefelsäure-Lösungen enthält das III Kapitel meines Werkes: Untersuchungen wässriger Lösungen nach dem spezifischen Gewichte 1887 (in russischer Sprache).

H^2SO^4 +	50	H^2O	s = 10716	p = 9,82
» »	25	»	» 11336	» 17,88
» »	$12^1/_2$	»	» 12345	» 30,34
» »	10	»	» 12760	» 35,25
» »	5	»	» 14306	» 52,13
» »	$3^1/_3$	»	» 15370	» 62,02
» »	$2^1/_2$	»	» 16102	» 68,53
» »	2	»	» 16655	» 73,13
» »	1	»	» 17943	» 84,48
» »	$^1/_2$	»	» 18435	» 91,59
H^2SO^4			s = 18528	p = 100
$SO^3 + 4H^2SO^4$			» 19075	» 103,8
$2SO^3 + 3H^2SO^4$			» 19793	» 107,9

wenn p die Gewichtsprocente von H^2SO^4 angibt.

Aus den Untersuchungen über die Zunahme des spezifischen Gewichts entsprechend der Zunahme des Gehaltes an normalem Hydrate H^2SO^4 (in Procenten), d. h. die Aenderung von $\frac{ds}{dp}$ (dem Differenzialquotienten von s nach p), ergibt sich, dass auch in dieser Beziehung die Hydrate H^2SO^4 und $H^2SO^4H^2O$ deutlich hervortreten. Die Aenderung in diesen Zunahmen bringt das beiliegende Diagramm (*Fig. 138*) zum Ausdruck, in welchem auf der Abszissenaxe die Procentmengen an H^2SO^4 in den Lösungen und auf der Ordinatenaxe die Grössen der Zunahme aufgetragen sind. Es erweist sich, dass die entstehenden Linien Gerade sind, welche von einem bestimmten Hydrate zum anderen gehen und welche eben bei diesen Hydraten unterbrochen werden und eine andere Richtung erhalten. Am deutlichsten zeigt sich dieses bei dem normalen Hydrate H^2SO^4 ($p = 100$). Von $H^2SO^4H^2O$ bis zu H^2SO^4 entspricht ds/dp die Gerade $= 729 - 7{,}49p$, so dass bei $p = 100$ die Zunahme des spezifischen Gewichts ds/dp eine negative Grösse $= -20$ ist; d. h. das spezifische Gewicht nimmt, wenn die Lösung sich H^2SO^4 nähert, nicht zu, sondern ab, und zwar in dem Maasse, wie der Gehalt an H^2SO^4 steigt. Kohlrausch, Schertel und Andere haben in der That auch festgestellt, dass das spezifische Gewicht der normalen Schwefelsäure kleiner ist, als ihrer Gemische mit wenig Wasser und dass das grösste spezifische Gewicht (wobei $ds/dp = 0$) nicht bei H^2SO^4, wenn $p = 100$, sondern wenn $p = 97^1/_2$ pCt ist, erreicht wird. In dem Maasse also wie durch Zusetzen von SO^3 die wässrige Säure von $97^1/_2$ pCt. sich 100 pCt. oder H^2SO^4 nähert, sinkt das spezifische Gewicht bis $ds/dp = -20$ wird. Sobald aber der Zusatz von SO^3 über H^2SO^4 geht und rauchende Schwefelsäure entsteht, so beginnt das spezifische Gewicht zu wachsen, dann ist

$s = 18528 + 129\ (p - 100) + 3.9\ (p - 100)^2$ [54]) und $ds/dp = 129 + 7{,}8\ (p - 100)$; folglich wird bei $p = 100$ der Differentialquotient ds/dp nicht mehr negativ, sondern positiv und zwar $= 129$ sein, d. h. bei H^2SO^4 wird die Kontinuität von ds/dp von -20 bis zu $+129$ unterbrochen, wie dies aus dem Diagramm zu ersehen ist, auf welchem die Gerade V die Aenderungen von ds/dp zwischen $H^2SO^4H^2O$ und H^2SO^4 und die Gerade VI zwischen H^2SO^4 und rauchender Schwefelsäure zum Ausdruck bringt.

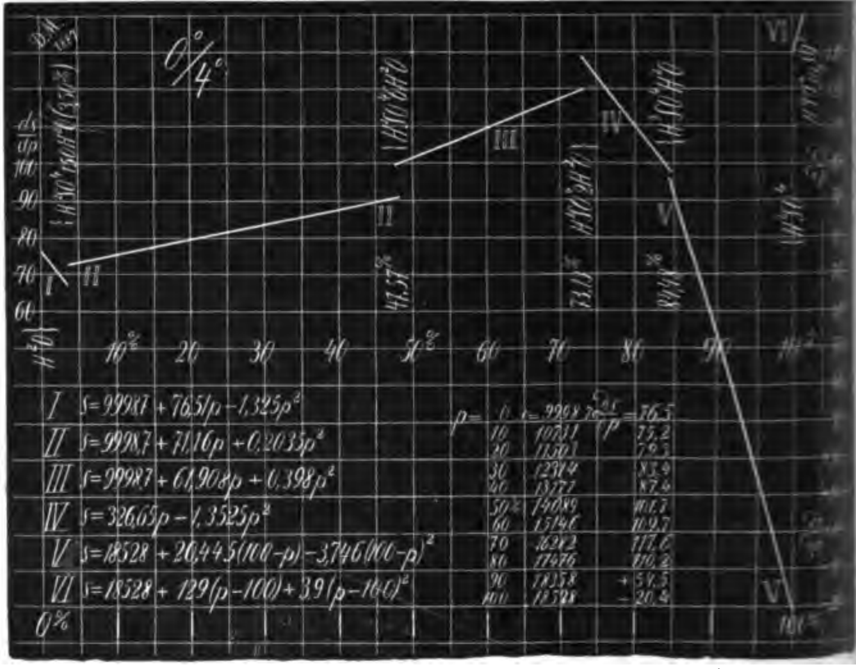


Fig. 138. Diagramm, das die Aenderungen in den Werthen des Differentialquotienten $\left(\frac{ds}{dp}\right)$ für das spe-fische Gewicht von Schwefelsäurelösungen zum Ausdruck bringt. Auf der Abszissenaxe ist der Gehalt an H^2SO^4 in Procenten aufgetragen, während die Ordinaten die Differentialquotienten oder die Zunahme des spezifischen Gewichtes mit der Zunahme des Gehalts an H^2SO^4 angeben (unter der Annahme, dass Wasser bei 4° = 10000).

Auf ähnliche Weise kann man sich überzeugen, dass die Zunahme oder der Differentialquotient ds/dp das Maximum (unter allen Lösungen von H^2SO^4 in H^2O) beim Hydrate $H^2SO^42H^2O$ erreicht, welchem

---

54) Um für die rauchende Schwefelsäure die gleiche Bezeichnung wie für die schwächeren Lösungen beizubehalten, gebe ich durch p die Menge der normalen Säure H^2SO^4 an, welche aus 100 Gewichtstheilen der gegebenen Lösung erhalten werden kann. Wenn $p = 95$ pCt ist, so heisst dies, dass aus 100 Gramm dieser Säure (durch Entziehen von Wasser) 95 g H^2SO^4 erhalten werden können und wenn $p = 110$ pCt, so können aus 100 g der Säure (durch Zusetzen von Wasser) 110 g H^2SO^4 erhalten werden. Für die rauchende Säure ist p offenbar grösser als 100. Für SO^3 ist $p = 122{,}5$.

das Maximum der Kontraktion und das Maximum der Temperaturerhöhung beim Vermischen von H^2SO^4 mit H^2O entspricht. Da aber dieses Hydrat die Zusammensetzung $S(OH)^6 = H^2SO^4 2H^2O$ besitzt, der auch die Zusammensetzung vieler Salze, z. B. $CaSO^4 2H^2O$ entspricht, so muss zugegeben werden, dass dasselbe als eine bestimmte Verbindung der Schwefelsäure mit Wasser existirt, obgleich es nicht wie die Hydrate $H^2SO^4H^2O = SO(HO)^4$ und $H^2SO^4 = SO^2(OH)^2$ auch im festen Zustande bekannt ist [55]).

Da die Schwefelsäure eine sehr vielseitige Anwendung findet, so ist es für die Praxis äusserst wichtig den Gehalt an normalem Hydrate in wässrigen Schwefelsäurelösungen genau und rasch bestimmen zu können. Da man dies meistens durch Bestimmen des spezifischen Gewichtes erreicht, so geben wir hier eine Tabelle des spezifischen Gewichtes von Schwefelsäurelösungen bei vier verschiedenen Temperaturen t, wobei das spezifische Gewicht des Wassers bei $4^0 = 1,000$ gesetzt ist [56]).

	0°	10°	20°	30°
0 pCt.	0,9999	0,9997	0,9983	0,9958
10	1,073	1,070	1,066	1,061
20	1,150	1,145	1,139	1,133
30	1,232	1,224	1,217	1,210
40	1,317	1,309	1,301	1,294
50	1,409	1,401	1,393	1,385.

55) Auf Grund der spezifischen Gewichte muss sodann, wenn auch mit geringerer Zuversicht, die Existenz des Hydrats $H^2SO^4 6H^2O$ anerkannt werden, sowie des sehr wasserreichen Hydrats $H^2SO^4 150H^2O$, das (vergl. das Diagramm) durch eine Aenderung in der Richtung der ds/dp entsprechenden Geraden angezeigt wird, dessen Zusammensetzung jedoch nach den vorhandenen Daten nicht genau zu bestimmen ist. Meine hierüber im Jahre 1887 ausgeführten Untersuchungen (vergl. Anm. 53), haben jetzt eine indirekte Bestätigung durch die sorgfältigen Beobachtungen gefunden, welche Tscheltzow an Lösungen von $FeCl^3$ und $ZnCl^2$ angestellt hat (Kap. 16. Anm. 4) und aus welchen hervorgeht, dass bei den Lösungen dieser Salze der Differentialquotient dt/dp fast denselben Aenderungen unterliegt, wie bei den Schwefelsäurelösungen. Ferner haben Crompton (1888) in der galvanischen Leitungsfähigkeit und Tammann in der Dampftension von Schwefelsäurelösungen eine Korrelation mit den Hydraten gefunden, auf welche, wie soeben entwickelt, auch die spezifischen Gewichte hinweisen. Dieses Gebiet, welches erst vor kurzem von der chemischen Forschung betreten ist und welches mit der Dissoziationstheorie der in Lösungen befindlichen Hydrate im Zusammenhange steht, erfordert neue ausführliche Untersuchungen, welche zur Aufklärung desselben führen werden.

56) Die spezifischen Gewichte der Schwefelsäurelösungen, die gegen 100 pCt H^2SO^4 betragen, sind:

	0°	10°	20°	30°
96 pCt.	1,855	1,844	1,834	1,824
98	1,855	1,845	1,834	1,824
100	1,853	1,842	1,832	1,822
102	1,880	1,869	1,859	1,848
104	1,911	1,899	1,888	1,878

60	1,515	1,506	1,497	1,488
70	1,629	1,619	1,609	1,599
80	1,748	1,737	1,726	1,716
90	1,836	1,825	1,814	1,804
100	1,853	1,842	1,832	1,822

Die grosse Affinität der Schwefelsäure zu Wasser äussert sich auch in ihrer Einwirkung (besonders beim Erwärmen) auf die meisten **organischen Substanzen**, die Wasserstoff und Sauerstoff enthalten. Konzentrirte Schwefelsäure **entzieht** diesen Substanzen die **Elemente des Wassers**; gewöhnlicher Alkohol C^2H^6O z. B. wird hierbei in ölbildendes Gas C^2H^4 übergeführt. In ähnlicher Weise wirkt die Schwefelsäure auf Holz und andere vegetabilische Gewebe ein, und verkohlt dieselben. Taucht man z. B. ein Stückchen Holz in konzentrirte Schwefelsäure, so schwärzt es sich, weil diese den im Holze enthaltenen Kohlenhydraten den Wasserstoff und Sauerstoff in Form von Wasser entzieht, infolge dessen Kohle oder eine an Kohle sehr reiche schwarze Masse zurückbleibt. Organische Substanzen werden also durch Schwefelsäure **verkohlt** [57]). Ein Kohlenhydrat ist z. B. die Cellulose $C^6H^{10}O^5$.

Die wichtigste Eigenthümlichkeit der Schwefelsäure bilden ferner ihre scharf hervortretenden und sehr **energischen sauren Eigenschaften**, welche wir bereits vielfach in Betracht gezogen haben, so dass an dieser Stelle nur noch folgendes hervorzuheben ist. Mit Calcium, Strontium und namentlich mit Baryum und Blei bildet die Schwefelsäure fast unlösliche Salze, während die schwefelsauren Salze der meisten anderen Metalle löslich sind und wie die Schwefelsäure selbst grösstentheils die Fähigkeit besitzen mit Wasser Krystallhydrate zu bilden. Die normale Schwefelsäure kann, da sie in ihrer Molekel 2 Wasserstoffatome enthält, schon aus diesem Grunde zwei Arten von Salzen bilden: **neutrale und saure**.

---

57) Beim Aufbewahren in offenen Gefässen schwärzt sich die Schwefelsäure allmählich, weil in der Luft umherfliegender organischer Staub hinein gelangt. Dasselbe geschieht beim Aufbewahren von Schwefelsäure in Gefässen, die man mit gewöhnlichen Korken verschliesst: der Kork verkohlt und die Schwefelsäure schwärzt sich. Eine solche Schwefelsäure kann übrigens, da sie keine tiefer gehenden chemischen Aenderungen erleidet, noch zu vielen Zwecken benutzt werden. Stark mit Wasser verdünnte Säure ruft die eben beschriebenen Erscheinungen nicht hervor, was offenbar auf die Abhängigkeit derselben von der Affinität der Schwefelsäure zu Wasser hinweist. Auf Grund des Vorhergehenden erklärt es sich auch, dass die Schwefelsäure, wenn sie nur wenig Wasser enthält, wie ein starkes Gift wirkt, dass sie dagegen in starker Verdünnung mit Wasser sogar als Düngemittel in der Weise benutzt wird, dass man mit ihr zum Anbau bestimmte, ja sogar schon mit Pflanzen bedeckte Felder direkt beigiesst. In sehr verdünnter Lösung wirkt die Schwefelsäure auch auf den thierischen Organismus innerlich eingenommen nur sehr unbedeutend ein, obgleich sie in konzentrirter Lösung als heftiges Gift wirkt; was ganz analog dem Verhalten der Essigsäure ist, die in konzentrirter Lösung wie ein Gift wirkt, in verdünnter dagegen den gewöhnlichen Essig bildet.

Diese Salze bildet sie sehr leicht mit den **Alkalimetallen**. Mit den Erdalkalimetallen, sowie mit den meisten anderen Metallen entstehen saure Salze, wenn sie überhaupt existiren, nur unter besonderen Bedingungen (bei einem Ueberschuss an konzentrirter Säure) und werden schon durch Wasser zersetzt, d. h. sie sind bis zu einem gewissen Grade physikalisch beständig, nicht aber chemisch. Ausser den normalen sauren Salzen $RHSO^4$ bildet die Schwefelsäure noch saure Salze anderer Art. Eine ganze Reihe dieser Salze ist mit den Metallen K, Na, Ni, Ca, Ag, Mg, Mn erhalten worden; die Zusammensetzung derselben ist $RHSO^4H^2SO^4$ oder $RSO^43H^2SO^4$, wenn R ein zweiwerthiges Metall bezeichnet [58]). Um diese Salze darzustellen löst man die schwefelsauren Salze der genannten Metalle in überschüssiger Schwefelsäure und erhitzt die Lösung so lange, bis der Ueberschuss der zugesetzten Säure entwichen ist; beim Abkühlen erscheint dann das betreffende Salz als eine krystallinische Masse. Rose erhielt ein Salz von der Zusammensetzung $Na^2SO^4NaHSO^4$. Da nun beim Erhitzen von $HNaSO^4$ leicht das Salz $Na^2S^2O^7 = Na^2SO^4SO^3$ entsteht, so lässt sich offenbar folgern, dass SO^3 sich mit verschiedenen Mengen von Basen, wie auch von Wasser verbindet.

Wir sahen bereits, dass Salpeter-, Kohlen- und andere flüchtige Säuren aus ihren Salzen durch die Schwefelsäure verdrängt werden, was sich durch die Gesetze Berthollet's erklärt (vergl. Kap. 10). Nach diesen Gesetzen werden die eben genannten **Säuren** nicht desswegen **verdrängt**, weil die Schwefelsäure eine stärkere Affinität zu den Basen besitzt, sondern nur weil sie weniger flüchtig ist. In wässriger Lösung verdrängt die Schwefelsäure z. B. die schwer lösliche Borsäure aus ihren Salzen, z. B. aus Borax, und auch die Kieselsäure aus ihren Verbindungen mit Basen, während beim Glühen die Anhydride der Bor- und der Kieselsäure die schwefelsauren Salze zersetzen und das Anhydrid SO^3 verdrängen, da sie weniger flüchtig als die Elemente des Schwefelsäureanhydrides und der Schwefelsäure selbst sind.

Die Reaktionen der Schwefelsäure mit **organischen Substanzen** werden in den meisten Fällen durch ihren Säurecharakter bestimmt, wenn sie nicht direkt wasserentziehend oder durch ihren Sauerstoff oxydirend wirkt oder die organische Substanz zerstört [59]).

58) Weber stellte (1884) eine Reihe von Salzen mit K, Rb, Cs und Tl dar, deren Zusammensetzung der Formel R^2O8SO^3 entsprach.

59) In dieser Weise wirkt erhitzte Schwefelsäure z. B. auf stickstoffhaltige Verbindungen ein; hierauf beruht die Methode von Kjeldahl zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen. Bei der oxydirenden Einwirkung von H^2SO^4 muss offenbar SO^2 entstehen.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohole ist ganz analog ihrer Einwirkung auf Alkalien, weil Säuren mit Alkoholen ebenso wie mit Alkalien reagiren: aus einer Molekel Alkohol und einer Molekel Schwefelsäure entsteht unter Aus-

Es bilden z. B. die meisten ungesättigten Kohlenwasserstoffe C^nH^{2m} mit der Schwefelsäure direkt eine besondere Klasse von Sulfosäuren $C^nH^{2m-1}(HSO^3)$, mit Benzol C^6H^6 z. B. entsteht die **Benzolsulfosäure** $C^6H^5HSO^3$, indem sich Wasser ausscheidet, das sich auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure bildet, denn das Reaktionsprodukt enthält weniger Sauerstoff als die Schwefelsäure. An diesen Sulfosäuren lässt sich ersehen, dass in organischen Verbindungen der Wasserstoff durch die Gruppe HSO^3 ebenso ersetzt werden kann, wie durch Cl, NO^2, CO^2H und and. Da der Schwefelsäurerest oder das **Sulfoxyl** SO^2OH oder SHO^3, ebenso wie das Carboxyl (Seite 423), einen Wasserstoff der Schwefelsäure enthält, so sind die entstehenden Substitutionsprodukte Säuren, deren Basizität der Anzahl der durch Sulfoxyl ersetzten Wasserstoffatome gleich ist. Da ferner das Sulfoxyl an Stelle von Wasserstoff tritt und selbst Wasserstoff enthält, so lassen sich die Sulfosäuren als Kohlenwasserstoffe $+ SO^3$ betrachten, was analog der Betrachtung aller organischen (Carboxyl-) Säuren als Kohlenwasserstoffe $+ CO^2$ ist. Bei den Sulfosäuren entspricht diese Betrachtungsweise direkten Reaktionen, da viele derselben durch direkte Addition von Schwefelsäureanhydrid entstehen: $C^6H^5(SO^3H) = C^6H^6 + SO^3$. Die Sulfosäuren bilden lösliche Baryumsalze, infolge dessen sie von der Schwefelsäure leicht getrennt werden können. Sie sind in Wasser löslich, nicht flüchtig und wirken sehr energisch, da sie denselben reaktionsfähigen Wasserstoff enthalten wie die Schwefelsäure selbst. Beim Destilliren entsteht aus den Sulfosäuren SO^2, wobei der mit SO^2 in Verbindung gewesene Wasserrest bei der Kohlenwasserstoffgruppe bleibt, so dass z. B. aus der Benzolsulfosäure Phenol C^6H^5OH erhalten wird [60]).

---

scheidung von Wasser ein **saurer** Ester, d. h. eine den sauren Salzen entsprechende Verbindung. Es entsteht z. B. beim Einwirken von H^2SO^4 auf gewöhnlichen Alkohol C^2H^5OH—die sogenannte Aethylschwefelsäure $C^2H^5HSO^4$, d. h. Schwefelsäure, in der ein Wasserstoffatom durch C^2H^5, den Rest des Aethylalkohols ersetzt ist: $SO^2(OH)(OC^2H^5)$ oder, was dasselbe ist, Alkohol, in dem an Stelle eines Wasserstoffatoms Sulfoxyl, der Schwefelsäurerest getreten ist: $C^2H^5O\ SO^2(OH)$.

60) Die Sulfosäuren unterscheiden sich von den Alkylschwefelsäuren dadurch, dass sie nur schwer wieder in Schwefelsäure übergehen, während aus letzteren die Schwefelsäure leicht wiederzuerhalten ist. Die Aethylschwefelsäure z. B. zerfällt schon beim Erwärmen mit überschüssigem Wasser leicht in Alkohol und Schwefelsäure. Es erklärt sich dies durch die folgende Betrachtung. Beide Arten von Säuren entstehen durch Substitution des Wasserstoffs durch SO^3H oder den einwerthigen Schwefelsäurerest, jedoch mit dem Unterschiede, dass bei der Bildung der Aethylschwefelsäuren SO^3H den Wasserstoff im Hydroxyle des Alkohols ersetzt, während bei der Bildung der Sulfosäuren durch SO^3H der Wasserstoff im Kohlenwasserstoffe ersetzt wird. Dieser Unterschied offenbart sich deutlich durch die Existenz zweier Säuren von der Zusammensetzung $SO^4C^2H^6$. Die eine Säure kann als Alkohol C^2H^5OH betrachtet werden, in welchem der Wasserstoff des Hydroxyls durch Sulfoxyl ersetzt ist $= C^2H^5OSO^3H$ (Aethylschwefelsäure) und die andere als

Die Schwefelsäure wirkt infolge ihres grossen Gehaltes an Sauerstoff oft oxydirend ein; hierbei wird sie selbst **desoxydirt und bildet Schwefligsäuregas** und Wasser (oder sogar, jedoch selten—Schwefelwasserstoff und Schwefel). In dieser Weise wirkt sie z. B. auf Kohle, Kupfer, Quecksilber, Silber, organische und andere Substanzen ein, mit welchen sie nicht unmittelbar Wasserstoff entwickelt, wie dies bereits bei der Beschreibung der schwefligen Säure angegeben wurde.

Obgleich das Schwefelsäureanhydrid die höhere salzbildende Oxydationsform ist, so kann es sich dennoch weiter oxydiren und eine Art Hyperoxyd bilden, ebenso wie der Wasserstoff, ausser H^2O, noch H^2O^2 bildet und wie dem Natrium und Kalium, ausser Na^2O und K^2O noch Hyperoxyde entsprechen, welche chemisch unbeständige, stark oxydirende und direckt in keine salzartige Verbindungen eingehende Körper sind. Wenn man die Oxyde des Kaliums, Baryums u. s. w. mit dem Wasser vergleicht, so müssen ihre Hyperoxyde natürlich mit dem Wasserstoffhyperoxyd verglichen werden [61]) und zwar nicht nur weil sie in ähnliche Reaktionen eingehen und weil sie ihren Sauerstoff leicht abgeben, sondern auch noch desswegen, weil sie in einander übergehen und weil sie, ohne wahre Salze zu bilden, dennoch die Fähigkeit besitzen mit einander in Verbindungen einzugehen und Hydrate zu bilden, wie dies aus den Untersuchungen von Schöne hervorgehts welcher eine Verbindung von Baryumhyperoxyd mit Wasserstoff, hyperoxyd darstellte [62]). Gerade diesen Charakter besitzt da-

---

Alkohol, in welchem das Sulfoxyl an die Stelle eines Wasserstoffatoms in der Aethylgruppe C^2H^5 getreten ist $= C^2H^4(SO^3H)OH$. Diese letztere wird Isäthionsäure genannt; sie unterscheidet sich von der Aethylschwefelsäure durch ihre grössere Beständigkeit. Da die genauere Beschreibung dieser interessanten Verbindungen in die organische Chemie gehört, so will ich an dieser Stelle nur auf eine der allgemeinen Darstellungsweisen solcher Säuren aufmerksam machen. Beim Erhitzen von schwefligsauren Alkalimetallen, z. B. K^2SO^3, mit Halogen-Metalepsieprodukten entstehen Haloidsalze und Salze von Sulfosäuren. Dem Sümpfgase CH^4 entspricht z. B. das Metalepsieprodukt CH^3J, welches beim Erwärmen mit einer Lösung von K^2SO^3 auf 100° KJ und CH^3SO^3K, d. h. das Kaliumsalz der Methylsulfosäure bildet. Hieraus ergibt sich, dass die Sulfosäuren sich auch auf die schweflige Säure beziehen lassen, da zwischen der Schwefelsäure und der schwefligen Säure ein Zusammenhang besteht, der sich hier in der Bildung ein und desselben Produktes aus beiden Säuren offenbart.

61) Bei der Vereinigung von $BaO + O$ werden + 12 Tausend Wärme-Einheiten entwickelt, während bei der Reaktion $H^2O + O$ eine Absorption von — 21 Taus. W.-E. stattfindet.

62) Wenn man BaO^2 in kalter Salzsäure (oder in Essigsäure) löst oder direkt eine Wasserstoffhyperoxyd-Lösung mit einer Lösung von Aetzbaryt versetzt, so fällt, wie schon Thénard beobachtete, reines Baryumhyperoxydhydrat von der Zusammensetzung BaO^28H^2O aus (oder BaO^26H^2O, wie zuweilen angenommen wird). Wenn aber ein Ueberschuss an Wasserstoffhyperoxyd vorhanden ist, so geht nach Schöne eine krystallinische Verbindung beider Hyperoxyde $BaO^2H^2O^2$ in den Nie-

Schwefelhyperoxyd S^2O^7, das im Jahre 1878 von Berthelot entdeckt und **Ueberschwefelsäure** (acide persulfurique) genannt wurde, obgleich es keine Salze bildet, sich von selbst zersetzt, aus $2SO^3+O$ unter Wärmeabsorption (—27 Tausend Wärme-Einh.) ebenso entsteht wie Ozon aus O^2+O (—29 Taus. W.-E.) oder Wasserstoffhyperoxyd aus H^2O+O (—21 Taus. W.-E.), obgleich es ferner mit Wasserstoffhyperoxyd eine Verbindung bildet, die analog der Baryumhyperoxydverbindung ist, obgleich seine Bildung aus konzentrirter Schwefelsäure und Wasserstoffhyperoxyd analog der Bildung des Calciumhyperoxyds ist, obgleich es selbst durch Platin zersetzt wird und überhaupt obgleich es alle Merkmale wahrer Hyperoxyde besitzt, so dass die Bezeichnung Säure durch nichts gerechtfertigt wird [63]).

derschlag. Feine aber gut ausgebildete Krystalle von derselben Zusammensetzung erhielt Schöne auch beim Versetzen einer sauren Lösung von Baryumhyperoxyd (die Baryumhyperoxyd und Baryumsalz enthält) mit einer NH^3-Lösung. BaO^2 verbindet sich also sowol mit H^2O, als auch mit H^2O^2. Es ist dies für das Verständniss der Zusammensetzung der anderen Hyperoxyde von Wichtigkeit, deren Erforschung in letzter Zeit von Vielen in Angriff genommen ist.

63) Nur ein Umstand konnte Berthelot veranlassen den Körper S^2O^7 Ueberschwefelsäure zu nennen; doch ist derselbe rein äusserlich und wird dadurch bedingt, dass die Dioxyde MnO^2 und PbO^2 noch gegenwärtig oft Hyperoxyde genannt werden, obgleich sie einen ganz anderen Charakter besitzen, als H^2O^2, BaO^2, Na^2O^2 und ähnl. Das Mangan und ähnliche Elemente, welche Basen und Säuren geben, bilden Hyperoxyde aus Basen + Sauerstoff und aus Hyperoxyd + Sauerstoff entstehen Säuren, unter denen MnO^3 ein Analogon von SO^3 ist und Mn^2O^7 der Zusammensetzung nach ein Analogon von S^2O^7. Den Hyperoxyden kommen offenbar besondere Eigenschaften zu und MnO^2 ähnelt den Hyperoxyden des Wasserstoffs, Natriums und Baryums ebenso wenig, wie den Oxyden PtO^2, SO^2, SiO^2 und selbst PbO^2, obgleich die Form dieselbe ist. Die wahren Hyperoxyde, zu denen S^2O^7 zu zählen ist, besitzen erstens eine höhere Oxydationsform, als die salzbildenden Oxyde (und dem Mangan entsprechen noch höhehere Oxyde als MnO^2, nämlich MnO^3 und Mn^2O^7 mit Säureeigenschaften) und enthalten zweitens Sauerstoff, der sich bei Reaktionen ebenso leicht ausscheidet wie aus dem Wasserstoffhyperoxyd.

Um eine klare Vorstellung von der Möglichkeit der Hyperoxydform für Säuren zu geben, erwähne ich das sogenannte **Acetylhyperoxyd** $(C^2H^3O)^2O^2$, das schon längst von Brodie durch Einwirken von Acetyloxyd $(C^2H^3O)^2O$, d. h. Essigsäureanhydrid auf Baryumhyperoxyd dargestellt worden ist. Auch ein Acetylhyperoxydhydrat ist bekannt. Hieraus folgt, dass für Säuren wahre Hyperoxyde und Hydrate derselben zu erwarten sind, welche analog dem Wasserstoffhyperoxyde reagiren werden, was beim Acetylhyperoxyde und dessen Hydrate auch der Fall ist. In derselben Beziehung stehen meiner Ansicht nach der Körper S^2O^7 und dessen Verbindungen mit Wasser und Wasserstoffhyperoxyd zu der Schwefelsäure; daher habe ich S^2O^7 — Schwefelhyperoxyd oder Sulfurylhyperoxyd genannt. Auf Grund obiger Auseinandersetzung lassen sich offenbar ähnliche Hyperoxyde auch für andere Säuren erwarten. Schon lange ist z. B. eine ähnliche höhere Oxydationsstufe des Chroms bekannt und Berthelot erhielt eine ähnliche, aus Salpetersäure entstehende Verbindung. Jedoch nur das Schwefelhyperoxyd S^2O^7 ist genauer untersucht und zwar gleichfalls von Berthelot.

Das wasserfreie **Schwefelhyperoxyd** S^2O^7 erhält man durch längeres (8—10 Stunden fortgesetztes) Einwirken der stillen Entladung von bedeutender Spannung (in einem dem in Figur 62 Seite 223 abgebildeten ähnlichen Apparate) auf ein Gemisch von

Das **Hydrat des Schwefelhyperoxyds** $S^2O^7H^2O=S^2H^2O^8$ erhält man am einfachsten durch direktes Vermischen von starker Schwefelsäure (nicht schwächer als $H^2SO^4 2H^2O$) mit Wasserstoffhyperoxyd oder durch Einwirken des galvanischen Stromes auf mit wenig Wasser versetzte Schwefelsäure unter Abkühlung und Anwendung von Platinelektroden, wobei das Schwefelhyperoxyd natürlich an dem positiven Pole erscheint [64]). Wenn die Konzentration der Schwefelsäure $SH^2O^4 6H^2O$ entspricht, so bildet sich zunächst nur Schwefelhyperoxydhydrat $S^2O^7H^2O$, wenn aber die Konzentration am positiven Pole bis zu $SH^2O^4 3H^2O$ gestiegen ist, so beginnt die Bildung eines Gemisches von Wasserstoffhyperoxyd mit Schwefelhyperoxydhydrat, bis zuletzt ein Gleichgewichtszustand eintritt, welcher dem Verhältniss von S^2O^7 auf $2H^2O^2$ entspricht, also gleichsam einem neuen Hydrate $S^2O^9 2H^2O$. Die Existenz dieses Hydrates kann jedoch nicht anerkannt werden, da das Schwefelhyperoxyd in der Lösung vom Wasserstoffhyperoxyde leicht zu unterscheiden ist, denn es wirkt auf eine saure Lösung von übermangansaurem Kalium nicht ein, während Wasserstoffhyperoxyd damit Sauerstoff ausscheidet, und zwar sowol seinen eigenen, als auch den der Uebermangansäure, welche dadurch in Manganoxydul übergeführt wird, so dass auf diese Weise auch das Mengenverhältniss zwischen

---

Sauerstoff mit Schwefligsäuregas oder mit Schwefelsäureanhydrid-Dämpfen. Dasselbe erscheint in flüssigen Tropfen und beim Abkühlen bis auf 0^c in langen prismatischen Krystallen, welche an das Schwefelsäureanhydrid erinnern. Wasserfreies (sowie auch wasserhaltiges) Schwefelhyperoxyd lässt sich nicht lange aufbewahren, es zerfällt in Sauerstoff und SO^3. Durch direkte Versuche wurde festgestellt, dass bei der Bildung des Schwefelhyperoxyds aus einem Gemisch von gleichen Volumtheilen SO^2 und O^2—$^1/_4$ des angewandten Sauerstoffs oder $^1/_8$ des ganzen Volums zurückbleibt, woraus sich die Formel S^2O^7 ergibt. In Wasser löst sich das Schwefelhyperoxyd und bildet ein Hydrat, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich $S^2O^7H^2O = 2SHO^4$ ist. Die Lösung wirkt oxydirend auf die Salze SnX^2, KJ und and., so dass sich auf diese Weise feststellen lässt, dass die Lösung in der That auf $2SO^3$ ein Sauerstoffatom enthält, welches ebenso oxydirend wirkt, wie in H^2O^2.

64) Nach ähnlichen Methoden erhält man durch doppelte Umsetzungen oder durch Einwirken des galvanischen Stromes auch Hyperoxyde anderer Elemente. Spring erhielt z. B. (1889), als er bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Ueberschusse von wasserhaltigem Baryumhyperoxyd (das sich beim Versetzen einer Wasserstoffhyperoxydlösung mit BaH^2O^2 niederschlägt) auf eine (gesättigte und HCl enthaltende) Lösung von $SnCl^2$ einwirkte, eine trübe Lösung, welche nachdem sie (3 Monate hindurch unter täglichem Erneuern des Wassers im äusseren Gefässe) der Dialyse unterworfen worden war und darauf eingedampft wurde, eine weisse Masse von der Zusammensetzung $H^2Sn^2O^7$ hinterliess. Diese Masse betrachtet Spring als Ueberzinnsäure (acide hyperstannique), obgleich er keine entsprechenden Salze erhalten hatte. Mir scheint, dass hier die Annahme gemacht werden kann, dass die fragliche Substanz ein Verbindung von Wasserstoffhyperoxyd mit Zinnhyperoxyd Sn^2O^5 ist, denn $Sn^2H^2O^7 = H^2O^2 + Sn^2O^5$. Ausserdem kann aber auch angenommen werden, dass die Hyperoxydformen des Zinns: Sn^2O^5 und SnO^3 sind; wenn nun letztere in der Verbindung enthalten ist, so wird $Sn^2O^7H^2 = H^2O 2SnO^3$ sein.

S^7O^7 und H^2O^2 bestimmt werden kann. Die beiden Hyperoxyden gemeinsame Eigenschaft aus einer sauren Jodkalium-Lösung Jod auszuscheiden ermöglicht die Bestimmung der Summe des wirksamen Sauerstoffs in beiden. Verdünnte Lösungen von S^2O^7 lassen sich besser aufbewahren als konzentrirte, welche bis zu 123 g S^2O^7 im Liter enthalten können. Bemerkenswerth ist es, dass, wenn solche konzentrirte Lösungen beim Aufbewahren zerfallen, immer auch Wasserstoffhyperoxyd entsteht. Der Zusammenhang zwischen beiden Hyperoxyden ergibt sich also aus der Analyse und der Synthese: H^2O^2 kann S^2O^7 und dieses letztere wieder H^2O^2 bilden. Beim Erwärmen oder beim Einwirken von Platinschwamm zerfällt ein Gemisch von Schwefelhyperoxyd mit Schwefelsäure oder Wasser sofort unter Entwickelung von Sauerstoff. Ebenso wirkt auch eine Barytlösung, jedoch nicht so schnell, so dass man das Gemisch sogar noch durchfiltriren kann. Quecksilber, Eisenoxydul- und Zinnoxydulsalze werden vom Schwefelhyperoxyde oxydirt. Es sind dies alles Kennzeichen wahrer Hyperoxyde.

Um die Beziehung der Hyperoxydform des Schwefels zur Schwefelsäure festzustellen, muss zunächst in Betracht gezogen werden, dass das Wasserstoffhyperoxyd dem Sinne des Substitutionsgesetzes nach als Wasser H(OH) aufgefasst wird, in welchem H durch (OH) ersetzt ist: $OHOH = H^2O^2$. Ebenso bezieht sich auch $H^2S^2O^8$ oder $H^2OS^2O^7$ auf H^2SO^4, denn der dem Wasserstoffe H äquivalente Schwefelsäurerest [65]), der dem Wasserreste (OH) entspricht, ist HSO^4, so dass man von der Schwefelsäure $H(SHO^4)$ zu $(SHO^4)^2$ oder $S^2H^2O^8$ in derselben Weise gelangt, wie vom Wasser zu $(HO)^2$ oder H^2O^2 [66]).

Die **Anwendung der Schwefelsäure** ist eine äusserst mannigfaltige, in grösster Menge verbraucht man sie bei der Sodafabrikation zum

65) Oder eines der hypothetischen Ionen, welche bei der Zersetzung der Schwefelsäure durch den galvanischen Strom am positiven Pole erscheinen.

66) Wenn dieses richtig ist, so sind die folgenden Hyperoxydhydrate zu erwarten: für Phosphorsäure $(H^2PO^4)^2 = H^4P^2O^8 = 2H^2O + 2PO^3$, für Kohlensäure $(HCO^3)^2 = H^2C^2O^6 = H^2O + C^2O^5$; für Blei wird das wahre Hyperoxyd gleichfalls Pb^2O^5 sein u. s. w. Nach den Eigenschaften des Baryumhyperoxyds zu urtheilen (Anm. 62) werden auch diese Hyperoxyde wahrscheinlich mit einander in Verbindung treten können. Für die Erklärung der Hyperoxyde scheinen mir die von Fairley mit dem Urane erhaltenen Verbindungen sehr lehrreich zu sein. Das Uranhyperoxyd UO^44H^2O ($U = 240$) entsteht bei der Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Uranoxyd UO^3 in saurer Lösung; wenn dagegen diese Einwirkung in Gegenwart von Natronlauge vor sich geht, so fällt Alkohol aus der erhaltenen Lösung einen krystallinischen Körper von der Zusammensetzung $Na^4UO^8\ 4H^2O$; derselbe stellt zweifellos eine Verbindung der Hyperoxyde des Natriums Na^2O^2 und des Urans UO^4 dar. Es ist sehr möglich, dass das Hyperoxyd, UO^44H^2O, die Elemente der Hyperoxyde des Wasserstoffs und des Urans U^2O^7 oder sogar $U(OH)^6H^2O^2$ enthält, wie auch die vor kurzem von Spring entdeckte Hyperoxydform des Zinns, die wie erwähnt als $Sn^2O^5H^2O^2$ angesehen werden kann.

Zersetzen von Kochsalz, zur Darstellung von Salpeter-, Salz- und anderen flüchtigen Säuren aus den entsprechenden Salzen, zur Gewinnung von schwefelsaurem Ammonium, Alaunen, Vitriolen und anderen schwefelsauren Salzen, zur Verarbeitung der Knochenasche bei der Phosphorgewinnung, zum Lösen von Metallen, z. B. von Silber beim Trennen desselben von Gold, zur Entfernung des Rostes von Metallen u. s. w. Auch bei der Verarbeitung organischer Substanzen werden grosse Mengen von Vitriolöl verbraucht: zur Darstellung von Stearin oder Stearinsäure aus Talg, zum Reinigen von Kerosin und verschiedenen Pflanzenölen, sowie von Krapp, zum lösen von Indigo, zur Umwandlung von Papier in Pflanzenpergament, ferner zur Darstellung von Aether aus Alkohol und von verschiedenen wohlriechenden Essenzen aus Fuselöl; zur Extraktion organischer Säuren: Oxal-, Wein- und Citronensäure, zum Ueberführen von Stärke in gährungsfähige Glykose und zu den verschiedensten anderen Zwecken. Es gibt wol kaum eine andere künstlich darstellbare Substanz, welche so häufig in der Technik verwandt wird, wie die Schwefelsäure. Wo keine Schwefelsäurefabriken existiren ist eine vortheilhafte Darstellung zahlreicher anderer, technisch wichtiger Substanzen nicht zu erzielen. In Ländern mit entwickelter Industrie wird auch viel Schwefelsäure verbraucht. Schwefelsäure, Soda und Kalk sind die wichtigsten der künstlich entstehenden Produkte, welche in den Fabriken am meisten verwandt werden.

Ausser den normalen Säuren des Schwefels: H^2SO^3, H^2SO^3S und H^2SO^4, welche dem Schwefelwasserstoff H^2S ebenso entsprechen, wie die Säuren des Chlors dem Chlorwasserstoff HCl, existirt noch eine besondere Reihe von Säuren, welche **Polythionsäuren** genannt werden. Ihre Zusammensetzung wird durch die allgemeine Formel $S^n H^2O^6$ ausgedrückt, in der n von 2 bis 5 wechselt. Bei $n = 2$ wird die Säure Dithionsäure genannt. Man unterscheidet Di-, Tri-, Tetra- und Pentathionsäure. Die Zusammensetzung dieser Säuren, ihre Existenz und ihre Reaktionen lassen sich leicht verstehen, wenn man sie als Sulfosäuren betrachtet, d. h. ihre Beziehungen zur Schwefelsäure in derselben Weise zum Ausdruck bringt, wie die Beziehungen der organischen Säuren zur Kohlensäure. Wie wir (im 9-ten Kap.) gesehen, leiten sich die organischen Säuren von den Kohlenwasserstoffen ab, wenn in diesen der Wasserstoff durch Carboxyl, d. h. den Kohlensäurerest ersetzt wird: $CH^2O^3 - HO = CHO^2$. In gleicher Weise lassen sich auch die Säuren des Schwefels ableiten. Es müssen also dem Wasserstoff die Säuren: $HSHO^3$ schweflige und $SHO^3SHO^3 = S^2H^2O^6$ Dithionsäure entsprechen; dem Schwefelwasserstoff SH^2 die Säuren: $SH(SHO^3) = H^2S^2O^3$ (unterschweflige) und $S(SHO^3)^2 = H^2S^3O^6$ (Trithionsäure); der Verbindung S^2H^2 die Säuren: $S^2H(SHO^3) = H^2S^3O^3$ (unbekannt) und $S^2(SHO^3)^2 = H^2S^4O^6$ (Tetrathionsäure)

und der Verbindung S^3H^2 die Säuren: $S^3H(SHO^3)$ und $S^2(SHO^3)^2 =$ $H^2S^5O^6$ (Pentathionsäure). Jod reagirt mit Schwefelwasserstoff direkt, indem es mit dem Wasserstoff desselben in Verbindung tritt, noch leichter verbindet es sich mit Metallen, welche diesen Wasserstoff ersetzen. Die unterschweflige Säure enthält nun den Schwefelwasserstoffrest oder denselben Wasserstoff wie der Schwefelwasserstoff, so dass es sehr natürlich ist, wenn Jod auch mit unterschwefligsaurem Natrium reagirt und hierbei tetrathionsaures Natrium bildet. Entzieht man nämlich der unterschwefligen Säure $HS(SHO^3)$ Wasserstoff H, so verbindet sich der zurückbleibende Rest sofort mit einem anderen gleichen Reste zu Tetrathionsäure $S^2(SO^2HO)^2$. Bei dieser Betrachtungsweise [67]) der Struktur der Polythionsäuren und ihrer Salze erklärt es sich auch, dass alle diese Säuren, ebenso wie die unterschweflige Säure leicht Schwefel abgeben und Metallsulfide bilden, mit alleiniger Ausnahme der Dithionsäure $H^2S^2O^6$, welche überhaupt aus der Reihe der übrigen Thionsäuren heraustritt. Die Dithionsäure steht zur Schwefelsäure in demselben Verhältniss wie die Oxalsäure zur Kohlensäure. Die Oxalsäure erscheint als Dicarboxyl $(CHO^2)^2 = C^2H^2O^4$, ebenso wie die Dithionsäure als Disulfoxyl $(SHO^3)^2 = S^2H^2O^6$. Beim Erhitzen zersetzt sich die Oxalsäure in Kohlensäure und CO und die Dithionsäure in Schwefelsäure und SO^2; letzteres d. h. SO^2 steht nun zu SO^3 in demselben Verhältniss wie CO zu CO^2. Hierbei lässt es sich auch verstehen, warum die Calcium-, Baryum-, Blei- und anderen Salze der Polythionsäuren in Wasser leicht löslich sind, während die Salze von H^2SO^3, H^2SO^4 und H^2S sich schwer lösen, denn die Salze der Polythionsäuren werden eben mit den Salzen der Sulfosäuren verglichen, die sich durch ihre Löslichkeit in Wasser auszeichnen. Die Polythionsäuren erscheinen folglich als **Disulfosäuren**, welche den vielen beim Kohlenstoff bekannten Dicarboxylsäuren analog sind, z. B. $CH^2(CO^2H)^2$, $C^6H^4(CO^2H)^2$ und and. [68]).

---

67) Ich entwickelte dieselbe im Jahre 1870 in der Russischen chemischen Gesellschaft (vergl. Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. 1870 pag. 276).

68) Durch den kleinsten Schwefelgehalt zeichnet sich unter den Polythionsäuren die **Dithionsäure** $H^2S^2O^6$ aus, welche auch Unterschwefelsäure genannt wird, da ihr hypothetisches Anhydrid S^2O^5 mehr O enthält, als das der schwefligen Säure SO^2 oder S^2O^4 und weniger als das Schwefelsäureanhydrid SO^3 oder S^2O^6. Die von Gay-Lussac und Welter entdeckte Dithionsäure ist als Hydrat und in ihren Salze bekannt, nicht aber als Anhydrid. Ihre gewöhnliche Darstellungsmethode beruht auf der Einwirkung von fein zertheilten Mangandioxyd auf eine Lösung von schwefliger Säure. Der Geruch der letzteren verschwindet schon beim Zusammenschütteln und die Lösung enthält dann dithionsaures Mangan: $MnO^2 + 2SO^2 = MnS^2O^6$. Dieses Salz zerfällt leicht bei etwa eintretender Temperaturerhöhung in Schwefligsäuregas und schwefelsaures Mangan $MnSO^4$. Gewöhnlich erhält man daher in der Lösung ein Gemisch der Mangansalze der Schwefel- und Dithionsäure. Um dieselben von einander zu trennen, versetzt man die Lösung mit einer Aetzbarytlösung, wobei man im Niederschlage Manganhydroxydul und $BaSO^4$ erhält, während

Der Schwefel zeigt den Säurecharakter nicht nur in seinen Verbindungen mit Wasserstoff und Sauerstoff, sondern auch mit anderen Elementen. Besonders gut erforscht ist die Verbindung des Schwefels mit Kohlenstoff, welche sowol ihrer elementaren Zusam-

dithionsaures Baryum in Lösung bleibt. Das auf diese Weise entstandene Salz $BaS^2O^62H^2O$ reinigt man durch Umkrystallisiren, löst es dann in Wasser und zersetzt es mit der erforderlichen Schwefelsäuremenge. Die hierbei entstehende Dithionsäure $H^2S^2O^6$ bleibt in der Lösung, aus welcher dann unter dem Rezipienten der Luftpumpe eine Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,347 erhalten werden kann. Dieselbe enthält aber noch Wasser und beim weiteren Eindampfen zersetzt sich die Dithionsäure in Schwefelsäure und Schwefligsäuregas: $H^2S^2O^6 = H^2SO^4 + SO^2$. Dieselbe Zersetzung erleidet sie bei schwachem Erwärmen. Wie alle Thionsäuren, so wird auch die Dithionsäure durch oxydirende Substanzen in Schwefelsäure übergeführt. Alle Salze der Dithionsäure zersetzen sich sogar bei schwachem Erwärmen, indem sie Schwefligsäuregas ausscheiden: $K^2S^2O^6 = K^2SO^4 + SO^2$. Die dithionsauren Salze der Alkalimetalle reagiren neutral (was auf die Energie der Säure hinweist) lösen sich in Wasser und zeigen hierin eine gewisse Aehnlichkeit mit den salpetersauren Salzen, was aller Wahrscheinlichkeit nach durch die ähnliche atomistische Zusammensetzung der Dithionsäure und der Salpetersäure, sowie ihrer Salze bedingt wird. Die Anhydride dieser beiden Säuren sind: N^2O^5 und S^2O^5, die Baryumsalze BaN^2O^6 und BaS^2O^6; für die Salze der einwerthigen Metalle muss jedoch ein Unterschied angenommen werden: KNO^3 und $K^2S^2O^6$, trotzdem die letztere Formel sich durch zwei theilen lässt.

Langlois erhielt in den vierziger Jahren ein besonderes polythionsaures Salz, als er eine konzentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium mit Schwefelblumen, bis zum Verschwinden der zunächst beim Lösen des Schwefels entstehenden gelben Färbung, auf 60° erwärmte. Beim Abkühlen schieden sich ein Theil des Schwefels und Krystalle des Kaliumsalzes der **Trithionsäure** $K^2S^3O^6$ aus (denen auch schwefelsaures Kalium beigemengt war). Ferner zeigte Plessy, dass die Trithionsäure, zugleich mit Schwefel, auch beim Einwirken von Schwefligsäuregas auf unterschwefligsaure Salze entsteht: $2K^2S^2O^3 + 3SO^2 = 2K^2S^3O^6 + S$. Ein Gemisch von $KHSO^3$ mit $K^2S^2O^3$ bildet gleichfalls trithionsaures Salz. Dieselbe Reaktion geht möglicher Weise auch bei der Bildung der Trithionsäure nach der Methode von Langlois vor sich, da K^2SO^3 mit Schwefel $K^2S^2O^3$ bildet.

An Stelle von unterschwefligsaurem Kalium kann man auch Schwefelkalium anwenden, denn beim Einleiten von Schwefligsäuregas in die Lösung desselben entsteht zunächst unterschwefligsaures Salz und dann erst das Salz der Trithionsäure: $4KHSO^3 + K^2S + 4SO^2 = 3K^2S^3O^6 + 2H^2O$. Das Natriumsalz entsteht nicht unter den Bedingungen, unter denen sich das entsprechende Kaliumsalz bildet. Das trithionsaure Natrium krystallisirt nicht und ist sehr unbeständig. Das beständigere Baryumsalz und auch das Kaliumsalz sind wasserfrei, reagiren in wässriger Lösung neutral und zersetzen sich beim Erhitzen in Schwefel, Schwefligsäuregas und schwefelsaures Salz: $K^2S^3O^6 = K^2SO^4 + SO^2 + S$. Zersetzt man eine Lösung von trithionsaurem Kalium durch H^2SiF^6 oder $HClO^4$, so gehen die wenig löslichen Salze dieser Säuren in den Niederschlag und in der Lösung erhält man die Trithionsäure, welche sich beim Eindampfen ausserordentlich leicht zersetzt. Beim Versetzen einer Lösung von trithionsaurem Salze mit einem Kupfer-, Quecksilber- oder Silbersalz (sowie mit anderen Salzen) bildet sich sofort oder nach einiger Zeit ein schwarzer Niederschlag von Schwefelmetall, was durch die eintretende Zersetzung der Trithionsäure bedingt wird, wobei der Schwefel an das Metall geht.

Die **Tetrathionsäure** $H^2S^4O^6$ unterscheidet sich von den oben beschriebenen Säuren durch die im Vergleich mit ihren Salzen grössere Beständigkeit, wenn sie als Hydrat auftritt. Die tetrathionsauren Salze gehen leicht unter Ausscheidung von

mensetzung, als auch ihrem chemischen Charakter nach eine grosse Analogie mit dem Kohlensäureanhydride zeigt. Diese Verbindung ist der sogenannte **Schwefelkohlenstoff** oder Kohlenstoffsulfid CS^2.

Die ersten Versuche zur Darstellung von Verbindungen des Schwefels mit Kohlenstoff blieben erfolglos, da die direkte Verei-

---

Schwefel in Salze der Trithionsäure über. Fordos und Gélis erhielten das tetrathionsaure Natrium durch Einwirken von Jod auf eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium. Die Reaktion besteht darin, dass das Jod dem unterschwefligsauren Natrium die Hälfte des Natriums entzieht, so dass die Zusammensetzung des tetrathionsauren Natriums $= NaS^2O^3$ oder $Na^2S^4O^6$ sein muss: $2Na^2S^2O^3 + J^2 = 2NaJ + Na^2S^4O^6$. Offenbar steht also die Tetrathionsäure zu der unterschwefligen Säure in derselben Beziehung, wie die Dithionsäure zu der schwefligen Säure: auf die gleiche Menge an anderen Elementen kommt in dem dithionsauren Salze KSO^3 und dem tetrathionsauren KS^2O^3 nur die Hälfte der Metallmenge, die in dem schwefligsauren Salze K^2SO^3 und dem unterschwefligsauren $K^2S^2O^3$ enthalten ist. Wenn man in der oben beschriebenen Reaktion an Stelle des unterschwefligsauren Natriums das Bleisalz PbS^2O^3 anwendet, so erhält man schwer lösliches Bleijodid PbJ^2 und lösliches tetrathionsaures Blei PbS^4O^6, aus welchem dann auch die Säure selbst gewonnen werden kann. Zu diesem Zwecke setzt man der Lösung des Bleisalzes so lange Schwefelsäure zu als noch schwefelsaures Blei ausfällt: $PbS^4O^6 + H^2SO^4 = PbSO^4 + H^2S^4O^6$. Das tetrathionsaure Blei lässt sich auch durch Schwefelwasserstoff zersetzen, doch zersetzt sich hierbei auch ein Theil der Säure unter Entwickelung von Schwefligsäuregas. Die entstandene Lösung der Tetrathionsäure kann zunächst unmittelbar auf dem Wasserbade eingedampft werden, muss aber zuletzt im luftleeren Raume verdunstet werden. Man erhält hierbei eine farb- und geruchlose Flüssigkeit von stark saurer Reaktion. In verdünnter Lösung kann die Tetrathionsäure sogar bis zum Sieden erhitzt werden, in konzentrirter zersetzt sie sich beim Erwärmen in Schwefelsäure, Schwefligsäuregas und Schwefel: $H^2S^4O^6 = H^2SO^4 + SO^2 + S^2$.

Zu den Polythionsäuren gehört noch die **Pentathionsäure** $H^2S^5O^6$, welche zugleich mit Tetrathionsäure bei der direkten Einwirkung von schwefliger Säure auf eine wässerige Lösung von Schwefelwasserstoff unter reichlicher Ausscheidung von Schwefel entsteht: $5SO^2 + 5H^2S = H^2S^5O^6 + 5S + 4H^2O$.

Wenn die Polythionsäuren, wie oben entwickelt wurde, in der That Disulfosäuren sind, so müssen sie sich auch wie andere Sulfosäuren aus schwefligsaurem Kalium und Chlorschwefel darstellen lassen. Spring beobachtete z. B. die Bildung von trithionsaurem Salze beim Einwirken von SCl^2 auf eine konzentrirte Lösung von schwefligsaurem Kalium: $2KSO^3K + SCl^2 = S(SO^3K)^2 + 2KCl$. Bei Anwendung von S^2Cl^2 scheidet sich ausserdem Schwefel aus. Dasselbe trithionsaure Salz entsteht beim Erwärmen der Lösungen von unterschwefligsauren Doppelsalzen, z. B. von $AgKS^2O^3$. Zwei Molekeln des letzteren bilden dann Ag^2S und trithionsaures Kalium. Wenn man daher das unterschwefligsaure Salz als $SO^3K(AgS)$ betrachtet, so muss man natürlich dem trithionsauren Salze die Struktur $(SO^3K)^2S$ zuschreiben. Die Einwirkung des Jods auf $Na^2S^2O^3$ erschien früher als eine vereinzelte Reaktion, Spring bewies aber ihre Allgemeinheit durch seine Untersuchungen über die Einwirkung von Jod auf Gemische verschiedener Schwefelverbindungen. Er erhielt z. B. aus einem Gemisch von $Na^2S + Na^2SO^3$ mit $J^2 = 2NaJ + Na^2S^2O^3$ und aus: $Na^2S^2O^3 + Na^2SO^3 + J^2 = 2NaJ + Na^2S^3O^6$; hieraus folgt, dass die Trithionsäure zur unterschwefligen Säure in derselben Beziehung steht, wie die unterschweflige Säure zum Schwefelwasserstoff. Dieses entspricht nun auch unserer Vorstellung: denn ersetzt man in H^2S einen Wasserstoff durch Sulfoxyl—so resultirt unterschweflige Säure HSO^3HS und bei weiterem Ersetzen von Wasserstoff in

nigung dieser beiden Körper nur unter bestimmten Bedingungen erfolgt. Wenn ein Gemisch von Schwefel und Kohle erhitzt wird, so verflüchtigt sich der Schwefel vollständig ohne dass eine Spur von Schwefelkohlenstoff entsteht. Die Bildung dieser Verbindung erfolgt nur dann, wenn man über Kohle, die bis zur Rothgluth, aber nicht höher erhitzt wird, Schwefeldämpfe leitet oder wenn man auf glühende Kohlen Schwefelstückchen wirft, aber nur allmählich, um hierdurch die Temperatur nicht zu erniedrigen. Steigt die Hitze bis zur Weissgluth, so verringert sich die Menge des entstehenden Schwefelkohlenstoffs; erstens weil dieser bei hoher Temperatur sich zersetzt [69]), dissoziirt und zweitens weil nach

---

dieser letzteren wieder durch Sulfoxyl erhält man Trithionsäure $(HSO^3)^2S$. Ferner zeigte Spring, dass Natriumamalgam mit den Polythionsäuren in Reaktionen eingeht, die den vom Jod bedingten entgegengesetzt sind. Unterschwefligsaures Natrium z. B. bildet mit Natrium $Na^2S + Na^2SO^3$; dass das Natrium hierbei nicht nur als ein Element, das Schwefel entzieht, einwirkt, sondern dass es auch in die doppelte Umsetzung selbst eingeht, indem es den Schwefel ersetzt, bewies Spring durch Anwendung des Kaliumsalzes, auf welches er das Natrium einwirken liess: $K^2S^2O^3 + Na^2 = NaKS + NaKSO^3$. Die Gleichung wird verständlicher, wenn man sie folgendermaassen schreibt: $KSO^3(SK) + NaNa = KSO^3Na + (SK)Na$. Diesen entsprechend bildet auch dithionsaures Salz mit Na^2 — schwefligsaures Natrium: $(NaSO^3)^2 + Na^2 = 2NaSO^3Na$; trithionsaures Salz bildet $NaSO^3Na$ und $NaSO^3SNa$ und tetrathionsaures Salz bildet unterschwefligsaures Natrium: $(NaSO^3)S^2(NaSO^3) + Na^2 = 2(NaSO^3)(SNa)$.

Alle Oxyverbindungen des Schwefels enthalten die Elemente des Schwefligsäuregases, des einzigen Verbrennungsproduktes des Schwefels. Als Verbindungen, welche SO^2 nur einmal enthalten, erscheinen die folgenden:

$SO^2{H \atop HO}$;	$SO^2{HO \atop HO}$;	$SO^2{HS \atop HO}$;	$SO^2{C^6H^5 \atop HO}$;
Schweflige Säure.	Schwefelsäure.	Unterschweflige Säure.	Benzolsulfosäure.

Die Polythionsäuren lassen sich nach dieser Vorstellung folgendermaassen betrachten.

${SO^2HO \atop SO^2HO}$;	${SO^2HO \atop SO^2HO}S$;	${SO^2HO \atop SO^2HO}S^2$;	${SO^2HO \atop SO^2HO}S^3$;
Dithionsäure.	Trithionsäure.	Tetrathionsäure.	Pentathionsäure.

Offenbar besitzt also SO^2 die Fähigkeit (die CO^2 abgeht) in Verbindungen einzugehen, SO^2X^2 zu bilden. In SO^3 ist $X^2 = O$. Es taucht hier nun unwillkührlich die Frage auf, ob dieser Sauerstoff, der sich zu SO^2 addirt, nicht derselbe ist wie der in SO^2 bereits enthaltene O^2, d. h. es fragt sich, ob SO^2 nicht dem allgemeineren Typus SX^4 und seine Verbindungen dem Typus SX^6 entsprechen? Diese Frage lässt sich sowol bejahen als auch verneinen. Bejahen — in dem allgemeinen Sinne, welcher sich auf Grund der Untersuchungen der meisten Verbindungen, namentlich der Metalle ergibt, wenn RCl^2 oder RX^2 — RO entspricht. Verneinen — weil der Schwefel weder SH^4, noch SH^6, noch SCl^6 bildet und die Formen SX^4 und SX^6 nur in den Sauerstoffverbindungen erscheinen. Dem Typus SX^6 muss das Hydrat $S(HO)^6$ entsprechen, dessen Existenz auf Grund der oben mitgetheilten Untersuchungen der Verbindungen der Schwefelsäure mit Wasser anerkannt werden musste.

69) Der Schwefelkohlenstoff wird sogar durch das Licht zersetzt, aber nicht bis zur Ausscheidung von Kohle; beim Einwirken des Sonnenlichts zerfällt er in Schwefel und eine feste Substanz von rother Farbe und dem spezifischen Gewichte 1,66,

Favre und Silbermann beim Verbrennen von einem Gramm Schwefelkohlenstoff (dessen Verbrennungsprodukte CO^2 und $2SO^2$ sind) 3400 Wärme-Einheiten entwickelt werden, also beim Verbrennen der Molekularmenge 258400 Wärme-Einheiten (nach Berthelot 246 Tausend). Der Molekel CS^2 entsprechen 12 Gewichtstheile Kohle, welche beim Verbrennen 96000 Wärme-Einheiten entwickeln, und 64 Gewichtstheile Schwefel, die beim Verbrennen (zu SO^2) 140800 W.-E. entwickeln. Hieraus ergibt sich nun, dass die Bestandtheile weniger Wärme entwickeln (etwa 237 Tausend W.-E) als CS^2 selbst, dass also beim Zerfallen von Schwefelkohlenstoff Wärme entwickelt und nicht aufgenommen werden muss (bei gewöhnlicher Temperatur) und dass bei der Bildung von CS^2 aus Kohle und Schwefel aller Wahrscheinlichkeit nach Wärme aufgenommen wird [70]). Es ist daher natürlich, dass der Schwefelkohlenstoff analog anderen Körpern, die unter Wärmeaufnahme entstehen (O^3, N^2O, H^2O^2 u. s. w.), eine unbeständige Verbindung ist, welche leicht in die ursprünglichen Körper zerfällt, aus denen sie erhalten werden kann. Leitet man Schwefelkohlenstoff-Dämpfe durch eine glühende Röhre, so zersetzen sie sich in der That und dissoziiren in Schwefel und Kohlenstoff. Es findet dies bei derselben Temperatur statt, bei

---

welche für Kohlenstoffmonosulfid gehalten wird. Der vollständigen Zersetzung in Kohle und Schwefel unterliegt CS^2, wie Thorpe (1889) zeigte, beim Einwirken einer flüssigen Legirung von Kalium und Natrium; dieselbe erfolgt unter Explosion. Auch unter dem Einflusse der Explosion von Knallquecksilber (Kap. 16 Anm. 26) findet diese vollständige Zersetzung von CS^2 statt, welche dadurch bedingt wird, dass *bei gewöhnlicher Temperatur* CS^2 sich unter Ausscheidung von Wärme zersetzt, dass also diese Reaktion eine exothermische ist, wie die Zersetzung aller explosiven Körper. Es ist sehr möglich, dass bei höherer Temperatur, bei der CS^2 entstehen kann, die Vereinigung von C mit S^2 unter Entwickelung von Wärme erfolgt, dass die Reaktion folglich exothermisch ist. Wenn dies in Wirklichkeit der Fall wäre, so müsste CS^2 ein für die Thermochemie höchst lehrreiches Beispiel darstellen.

70) Es muss an dieser Stelle darauf aufmerksam gemacht werden, dass Schwefel und Kohle bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper sind, während CS^2 eine äusserst flüchtige Flüssigkeit darstellt; hieraus folgt, dass bei der Vereinigung, wenn man dieselbe auf gewöhnliche Temperatur bezieht (Anm. 69), gleichsam ein Uebergang in den flüssigen Zustand stattfindet, wozu Wärmeaufnahme erforderlich ist. Sodann besteht die Schwefelmolekel wenigstens aus 6 Atomen und die Kohlenstoffmolekel aller Wahrscheinlichkeit nach aus einer sehr bedeutenden Anzahl von Atomen (vergl. Kap. 8), so dass die Reaktion zwischen Kohle und Schwefel durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden kann: $3C^n + nS^6 = 3nCS^2$, d. h. aus $n + 3$ Molekeln entstehen $3n$ Molekeln, da aber n einer sehr grossen Zahl entsprechen muss, so ist $3n$ viel grösser als $3+n$, woraus also hervorgeht, dass bei der Bildung von Schwefelkohlenstoff ein Zerfall stattfindet, obgleich die Reaktion auf den ersten Blick als eine Vereinigungsreaktion erscheint. Auf diesen Zerfall weisen auch die Volume im festen und flüssigen Zustande hin. Das spezifische Gewicht von CS^2 ist 1,29 und das Molekularvolum $= 59$, während das Volum von C selbst in Form von Kohle nicht grösser als 6 und das Volum von $S^2 = 30$ ist; folglich entstehen bei der Vereinigung aus 36 Volumen 59, d. h. es findet Ausdehnung statt, wie bei Zersetzungen.

welcher der Schwefelkohlenstoff auch entsteht, was ganz analog der Zersetzung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff bei der Temperatur seiner Bildung ist. Diese Wärmeaufnahme bei der Bildung des Schwefelkohlenstoffs erklärt die Leichtigkeit seiner Zersetzungsreaktionen und den grossen Unterschied von dem sonst so ähnlichen Kohlensäureanhydrid.

Zur Darstellung von Schwefelkohlenstoff im Laboratorium wird ein in geneigter Lage in einen Schmelzofen eingekittetes Porzellanrohr mit Kohle bis zur Rothgluth erhitzt, worauf in das obere mit einem Korke verschliessbare Ende dieses Rohres Schwefel gebracht wird. Das untere Ende steht mit einem Kühler in Verbindung. Der Schwefel schmilzt und verdampft, so dass seine Dämpfe bald mit der glühenden Kohle zusammen kommen, wobei dann die Vereinigung vor sich geht und die entsthenden Schwefelkohlenstoffdämpfe im Kühler verflüssigt werden. Der Schwefelkohlenstoff, CS^2, ist eine bei 48° siedende Flüssigkeit. In Fabriken wird zur Gewinnung desselben der in beiliegender *Figur 139* abgebildete Apparat benutzt: aa ist ein Schmelzofen, in welchem sich auf der Unterlage b der gusseiserne Cylinder c befindet, welcher zur Aufnahme von Holzkohle

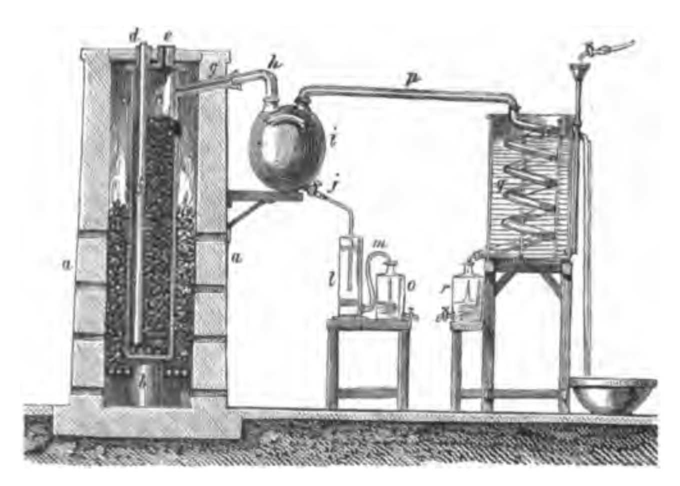


Fig. 139. Apparat zur fabrikmässigen Darstellung von Schwefelkohlenstoff.

bestimmt ist. Diese wird durch die mit einem Lehmstöpsel verschliessbare Oeffnung e eingebracht. Zur Einführung des Schwefels dient das bis zum Boden des Cylinders reichende Rohr df, so dass der eingeworfene Schwefel sogleich in den unteren Theil des Cylinders fällt, wo er verdampft und dann die ganze, den Cylinder füllende Kohlenschicht durchstreichen muss. Der entstehende Schwefelkohlenstoff gelangt durch das Rohr gh zunächst in die Woulf'sche Flasche i (in der sich der frei gebliebene Schwefel verdich-

tet) und dann in den Schlangenkühler g, der gut abzukühlen ist [71]).

Der gereinigte Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von reinem Aethergeruch; ihr spezifisches Gewicht beträgt bei 0°—1,293 und bei 15°—1,271. Bei längerem Aufbewahren unterliegt der Schwefelkohlenstoff, wie es scheint, einer Aenderung, namentlich wenn er unter Wasser, in dem er unlöslich ist, aufbewahrt wird. Er siedet bei 48°, aber die Tension seiner Dämpfe ist schon bei gewöhnlicher Temperatur so bedeutend, dass er sehr leicht verdampft und hierbei Abkühlung bewirkt [72]). Daher muss der Schwefelkohlenstoff in dicht schliessenden Gefässen aufbewahrt werden; gewöhnlich hält man ihn aber unter einer Wasserschicht, die seine Verdampfung verhindert [73]).

71) Zur Verflüssigung der Schwefelkohlenstoffdämpfe ist starke Abkühlung erforderlich, da die Siedetemperatur des CS^2 niedrig (48°) und die latente Verdampfungswärme gering ist (sie beträgt etwa 90). Mit Luft gemischt bilden die CS^2-Dämpfe ein explosives, leicht entzündliches Gemisch. Der fabrikmässig gewonnene Schwefelkohlenstoff ist gewöhnlich sehr unrein und enthält nicht nur Schwefel, sondern auch noch andere Beimengungen, die ihm einen höchst unangenehmen rettigartigen Geruch verleihen. Um solchen Schwefelkohlenstoff zu reinigen schüttelt man ihn am besten mit etwas Quecksilbersublimat oder einfach Quecksilber zusammen und zwar so lange, als sich letzteres noch schwärzt. Sodann giesst man den Schwefelkohlenstoff ab, setzt irgend ein Oel zu um Beimengungen zurückzuhalten und destillirt ihn auf dem Wasserbade über.

72) Wenn CS^2 unter dem Rezipienten der Luftpumpe oder in einem Luftstrome verdunstet, so kann die Temperatur auf—60° sinken, wobei der Schwefelkohlenstoff jedoch nicht erstarrt. Wenn aber durch ihn mit Hilfe eines Blasebalges Luft durchgeblasen wird, so bildet sich eine krystallinische, weisse, sich schon unter 0° verflüchtigende Substanz—das Hydrat des Schwefelkohlenstoffs H^2O2CS^2. Dasselbe entsteht bei der niedrigen Temperatur infolge des Gehaltes an Feuchtigkeit in der Luft, die durch den Schwefelkohlenstoff durchgeblasen wird.

73) Starker Alkohol vermischt sich mit Schwefelkohlenstoff in allen Verhältnissen, schwacher nur in bestimmten, da die Löslichkeit in Alkohol durch den Wassergehalt verringert wird. Aether, Kohlenwasserstoffe, Oele und viele andere organische ölartige Substanzen lösen sich in Schwefelkohlenstoff und zwar mit grosser Leichtigkeit. In der Technik benutzt man daher den Schwefelkohlenstoff zur Extraktion von Oelen aus Pflanzensamen, z. B. aus Leinsamen und and. Bei der gewöhnlichen Art der Gewinnung solcher Oele durch Pressen der Samen bleibt in den Trestern immer eine gewisse Menge Oel zurück. Dagegen lässt sich mittelst Schwefelskolenstoff eine vollständige Extraktion erreichen. Aus der auf diese Weise entstehenden Lösung kann der Schwefelkohlenstoff leicht durch Erwärmen vertrieben und das nicht flüchtige Oel im Rückstande erhalten werden. Der zu verjagende Schwefelkohlenstoff kann natürlich verflüssigt werden und von Neuem zum Extrahiren verwandt werden. Schwefelkohlenstoff löst ferner Jod, Brom, Kautschuk, Schwefel und viele Harze.

Die endothermische Bildung des Schwefelkohlenstoffs erklärt es, dass derselbe, besonders bei hohen Temperaturen, oft durch seine Elemente in der Weise einwirkt, wie der Kohlenstoff und Schwefel einzeln nicht einwirken. Leitet man Schwefelkohlenstoff über erhitzte Metalle, z. B. selbst über Kupfer, vom Natrium und ähnl. schon ganz abgesehen, so entsteht unter Ausscheidung von Kohle Schwefelmetall; beim Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdämpfen über erhitzte Metalloxyde entste-

Der Schwefelkohlenstoff bildet zahlreiche Verbindungen, welche vielfach den Verbindungen des Kohlensäureanhydrids sehr ähnlich sind. In dieser Hinsicht ist er ein **Thioanhydrid**, d. h. er besitzt gleichfalls einen **Säurecharakter**, nur mit dem Unterschiede, dass der Sauerstoff des Kohlensäureanhydrids durch Schwefel ersetzt ist. Als Thioverbindungen bezeichnet man im Allgemeinen solche Verbindungen des Schwefels, die sich von der Sauerstoffverbindung ebenso unterscheiden wie CS^2 von CO^2, welche also an Stelle von Sauerstoff Schwefel enthalten. Mit den Sulfiden der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden bildet der Schwefelkohlenstoff salzartige Verbindungen, welche den kohlensauren Salzen entsprechen und daher **thiokohlensaure** Salze genannt werden. Die Zusammensetzung des thiokohlensauren Natriums Na^2CS^3, z. B. ist dieselbe, wie die der Soda. Diese Salze entstehen direkt beim Auflösen von Schwefelkohlenstoff in wässrigen Lösungen von Metallsulfiden, doch krystallisiren sie nur schwierig, da sie sich leicht zersetzen. In Krystallen lässt sich übrigens das thiokohlensaure Kalium darstellen; dasselbe enthält Krystallisationswasser. Die Zerzetzung der thiokohlensauren Salze beginnt schon beim starken Einengen ihrer Lösungen, hierbei entstehen infolge des Einwirkens von Wasser—Schwefelwassersteff und kohlensaures Salz [74]), z. B. $K^2CS^3 + 3H^2O = K^2CO^3 + 3H^2S$.

hen Schwefelmetalle und Kohlensäuregas (zuweilen theilweise auch Schwefligsäuregas). Aus Kalk und ähnlichen Oxyden entstehen unter solchen Bedingungen kohlensaures Salz und Schwefelmetall, z. B.: $CS^2 + 3CaO = 2CaS + CaCO^3$. Mittelst Schwefelkohlenstoff können die Schwefelmetalle (Metallsulfide) öfters in so schön ausgebildeten Krystallen erhalten werden, wie sie in der Natur vorkommen, z. B. PbS, Sb^2S^3 und and.

74) Die thiokohlensauren Salze entstehen auch, neben kohlensauren, wenn man anstatt auf ein Schwefelmetall direkt auf ein basisches Oxyd einwirkt: $3BaH^2O^2 + 3CS^2 = 2BaCS^3 + BaCO^3 + 3H^2O$. Die Unbeständigkeit der thiokohlensauren Alkalimetalle erklärt bereits die Schwierigkeit der Bildung thiokohlensaurer Salze mit den Schwermetallen, deren basische Eigenschaften unvergleichlich schwächer, als die der Alkalimetalle, sind. Uebrigens können solche Salze durch doppelte Umsetzungen dennoch dargestellt werden. Beim Einwirken von Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff entsteht, ausser den Produkten, welche sich auch beim Einwirken auf andere Alkalien bilden, noch eine ganze Reihe von Körpern, deren Zusammensetzung ebenso komplizirt ist, wie derjenigen, die aus Kohlensäuregas und Ammoniak entstehen. Erinnert man sich der Bildung der kohlensauren Ammoniakverbindungen und des Ueberganges derselben in Cyanverbindungen (vergl. Kap. 9), so erscheint es natürlich, dass beim Einwirken von Schwefelkohlenstoff auf Ammoniak nicht nur die obengenannten Salze, sondern auch die ihnen entsprechenden Amidverbindungen entstehen, in welchen der Sauerstoff vollständig oder theilweise durch Schwefel ersetzt ist. Sehr leicht lässt sich z. B. das thiocarbaminsaure Ammonium darstellen, denn es scheidet sich beim Versetzen einer alkoholische Ammoniaklösung mit Schwefelkohlenstoff und beim Abkühlen des Gemisches in einem verschlossenen Gefässe in feinen gelben Krystallen von der Zusammensetzung $CN^2H^6S^2$ aus.

Der Schwefelkohlenstoff verbindet sich nicht nur mit Schwefelmetallen, sondern

Eine der bemerkenswerthesten Thioverbindungen [74 bis] ist die sogenannte **Rhodanwasserstoffsäure**, HCNS, d.h. Cyansäure, in welcher der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Die Cyanide der Alkalimetalle verbinden sich (wir wie im 9. Kap. gesehen) mit Sauerstoff zu cyansauren Salzen RCNO, aber sie verbinden sich auch mit Schwefel. Wenn daher bei der Verarbeitung des gelben Blutlaugensalzes zu Cyankalium Schwefel zugesetzt wird, so entsteht in der Lösung thiocyansaures Kalium KCNS—ein Salz, welches gewöhnlich Rhodankalium genannt wird. Dasselbe ist viel beständiger, als das cyansaure Kalium, krystallisirt beim Verdunsten seiner Lösungen, löst sich unverändert in Wasser und in Alkohol zu farblosen Lösungen auf, hält sich an der Luft selbst in Lösung

---

auch mit Schwefelwasserstoff, mit dem er die **Thiokohlensäure** H^2CS^3 bildet. Dieselbe entsteht bei vorsichtigem Vermischen der Lösung eines thiokohlensauren Salzes mit verdünnter Salzsäure, wobei sie sich in Form einer Oelschicht abscheidet, welche durch Wasser leicht in Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff zersetzt wird, was analog der Zersetzung der Kohlensäure (des Hydrats) in Wasser und Kohlensäuregas ist. Ferner verbindet sich CS^2 nicht nur mit Na^2S, sondern auch mit Na^2S^2, jedoch nicht mit Na^2S^3.

Viel Interessantes bietet das Verhalten des Schwefelkohlenstoffs zu anderen Kohlenstoffverbindungen, deren Beschreibung in die organische Chemie gehört; an dieser Stelle soll nur Folgendes erwähnt werden. Aethylsulfid $(C^2H^5)^2S$ verbindet sich mit Aethyljodid C^2H^5J zu einer neuen Molekel $S(C^2H^5)^3J$. Bezeichnet man die Kohlenwasserstoffgruppe, z. B. das Aethyl C^2H^5 durch E, so muss die Reaktion durch folgende Gleichung ausgedrückt werden: $E^2S + EJ = SE^3J$. Der hierbei entstehende Körper besitzt einen salzartigen Charakter, entspricht den Salzen der Alkalimetalle und ähnelt besonders dem Salmiak. Er löst sich in Wasser und zerfällt beim Erwärmen wieder in EJ und E^2S; mit feuchtem Silberoxyd bildet er das Hydrat E^3SOH, welches die Eigenschaften einer energisch wirkenden Base besitzt und dem Aetzammon ähnlich ist. Die zusammengesetzte Gruppe SE^3 verbindet sich also, ebenso wie K oder NH^4, mit J, HO, Cl und and. Das Hydrat E^3SOH löst sich in Wasser, fällt Metallsalze, sättigt Säuren u. s. w. Der Schwefel befindet sich hier folglich zu anderen Elementen in demselben Verhältniss wie der Stickstoff im Ammoniak und in den Ammoniumsalzen, nur mit dem Unterschiede, dass der Stickstoff ausser J, OH und ähnl. Gruppen, noch H^4 oder E^4 binden kann (z. B. NH^4Cl, NE^3HJ, NE^4J), während der Schwefel nur E^3 bindet. Die scharf alkalischen Eigenschaften des Triäthylsulfinhydrats SE^3OH, sowie des entsprechenden Tetraäthylammoniumhydrats NE^4OH werden natürlich nicht nur durch die Eigenschaften des Stickstoffs und Schwefels, sondern auch in bedeutendem Grade durch die darin enthaltenen Kohlenstoffgruppen bedingt. Nach der Existenz der Aethylsulfinverbindungen könnte man voraussetzen, dass der Schwefel mit Wasserstoff auch die Verbindung SH^4 bilden müsste; dieselbe ist jedoch unbekannt, wie auch NH^5, obgleich die Verbindung NH^4Cl existirt.

74 bis) Thorpe und Rodger erhielten (1889) durch Erhitzen eines Gemisches von PbF^2 mit P^2S^5 in einer Atmosphäre von trocknem Stickstoff bis auf 250°, das dem Phosphoroxychloride $POCl^3$ entsprechende **Phosphorthiofluorid** oder Thiophosphorylfluorid PSF^3. Dasselbe ist ein farbloses Gas, das sich unter dem Drucke von 11 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, auf trocknes Quecksilber nicht einwirkt und sich an der Luft oder in Sauerstoff von selbst entzündet und hierbei PF^5, P^2O^3 und SO^2 bildet. In Aether löst es sich, durch Wasser wird es zersetzt: $PSF^3 + 4H^2O = H^3PO^4 + H^2S + 3HF$ (Anm. 20. dieses Kap.).

unverändert und absorbirt, wenn es in Wasser gelöst wird, eine bedeutende Wärmemenge. Das Rhodankalium dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung aller anderen Rhodanverbindungen, d. h. von Salzen der Zusammensetzung RCNS und von organischen Verbindungen, in denen die Metalle dieser Salze durch Kohlenwasserstoffgruppen ersetzt sind. Zu diesen Verbindungen gehört z. B. das flüchtige Senföl C^3H^5CSN (Rhodanallyl), das dem Senfe seine scharfen Eigenschaften verleiht. Die Bezeichnung Rhodanverbindungen erklärt sich durch die Fähigkeit dieser Salze mit Eisenoxydsalzen eine höchst intensive dunkelrothe Färbung zu geben, welche zur Entdeckung der geringsten Spuren von gelösten Eisenoxydsalzen benutzt werden kann. Die Rhodanwasserstoffsäure selbst HCNS lässt sich durch doppelte Umsetzung gewinnen, wenn man eine Lösung von Rohdankalium mit schwacher Schwefelsäure der Destillation unterwirft. Sie erscheint als eine flüchtige, farblose Flüssigkeit, deren Geruch an Essig erinnert; bei 12° erstarrt sie, löst sich in Wasser und die Lösung kann lange Zeit hindurch aufbewahrt werden, ohne dass die Rhodanwasserstoffsäure einer Aenderung unterliegt [75]).

Die chlorhaltigen Schwefelverbindungen: Cl^2S und Cl^2S^2 erscheinen einerseits als Metalepsieprodukte der Schwefelwasserstoffe H^2S und H^2S^2 und entsprechen andererseits den Sauerstoffverbindungen, denn Cl^2S entspricht Cl^2O und Cl^2S^2 einer höheren Oxydform des Chlors; drittens endlich tritt in diesen Verbindungen der Typus der Säurechloranhydride hervor, da sie durch Wasser unter Ent-

75) Wenn ein Körper nicht ein, sondern mehrere Sauerstoffatome enthält, so kann der Sauerstoff Atom für Atom durch Schwefel ersetzt werden. Als bestes Beispiel lässt sich hierfür die Verbindung COS anführen, in welcher die Hälfte des Sauerstoffs von CO^2 durch Schwefel ersetzt ist. Diese Verbindung—das **Kohlenoxysulfid** oder Monothiokohlensäureanhydrid ist von Than dargestellt worden. Sie entsteht unter verschiedenen Bedingungen, so z. B. beim Durchleiten eines Gemisches von Kohlenoxyd und Schwefeldämpfen durch ein erhitztes Rohr. Beim Erhitzen von Chlorkohlenstoff mit Schwefligsäureanhydrid bildet sich gleichfalls COS. Die beste Darstellungsmethode des Kohlenoxysulfids beruht auf der Zersetzung von Rhodankalium durch ein Gemisch aus gleichen Volumen Wasser und Schwefelsäure. Das hierbei entstehende Gas enthält etwas Cyanwasserstoffsäure und wird daher, um diese zu entfernen, durch eine Schicht von Watte mit feuchtem Quecksilberoxyd geleitet, welches die Säure CNH absorbirt. Kohlenoxysulfid entsteht ferner beim Durchleiten von CS^2-Dämpfen über (bis zu heller Rothgluth) erhitztes Aluminiumoxyd oder Thon (hierbei entsteht zugleich SiS^2) (Gautier). Reines Kohlenoxysulfid besitzt einen aromatischen Geruch und löst sich in dem gleichen Volum Wasser, wobei es jedoch einer Aenderung unterliegt, so dass es über Quecksilber aufgesammelt werden muss. Die Bildung des Kohlenoxysulfids erfolgt entsprechend der Gleichung: $2KCNS + 2H^2SO^4 + 2H^2O = K^2SO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 2COS$. Schon bei schwachem Erhitzen zerfällt das Kohlenoxysulfid in Schwefel und Kohlenoxyd. An der Luft verbrennt es mit blauer Flamme, mit Sauerstoff bildet es ein explosives Gemisch und reagirt mit Aetzkali unter Bildung von Schwefelkalium und kohlensaurem Kalium: $COS + 4KHO = K^2CO^3 + K^2S + 2H^2O$.



wickelung von HCl zersetzt werden; aus SCl^4 entsteht hierbei SO^2 [76]).

Zur Darstellung der Verbindungen des Schwefels mit Chlor benutzt man den in *Fig. 140* abgebildeten Apparat. Da der Chlor-

76) Diese drei Betrachtungsweisen dürfen nicht für einander ausschliessend oder widersprechend gehalten werden, da beim Ersetzen von Elementen eine jede Aehnlichkeit grössere oder geringere Aenderungen erleidet. Es darf z. B nicht erwartet werden, dass das Metalepsieprodukt von H^2S in allen Beziehungen dem gleichen H^2O entsprechenden Produkte analog sein wird, denn H^2O besitzt nicht die Säureeigenschaften von H^2S. Als noch der Dualismus und die elektrochemischen Vorstellungen herrschend waren, wurde angenommen, dass der Schwefel selbst verschieden sei: in H^2S und K^2S wurde er für negativ und in SO^2 und SCl^2 für positiv gehalten. Damals galt es als ausgemacht, dass SCl^2 und K^2S mit einander nicht zu vergleichen seien. Diese Ansicht musste aber fallen gelassen werden, als die Metalepsie und das dieselbe zum Ausdruck bringende Substitutionsgesetz richtig erkannt wurden. Wenn man CO^2, CH^4, CCl^4, $CHCl^3$, $CH^3(OH)$ mit einander vergleicht, so darf man keinen Unterschied zwischen dem Schwefel in SH^2, SCl^2, SK^2, SX^2 sehen, denn sonst müsste man die Existenz so vieler verschiedener Zustände des Schwefels, Kohlenstoffs oder Wasserstoffs anerkennen, als es verschiedene Schwefel-, Kohlenstoff- oder Wasserstoffverbindungen gibt. Das Wesen der Sache liegt darin, dass die in Reaktion tretenden Molekeln mit allen ihren Elementen einwirken. Als Resultat wird oftmals dem Anscheine nach das Entgegengesetzte erhalten, indem z. B. nur ein Wasserstoff ersetzt wird; jedoch nicht in diesem allein liegt die Ursache des verschiedenen Reaktionsverlaufs, sondern in allen den Elementen, welche in die Reaktion eingehen. Es lässt sich dies durch folgenden groben Vergleich erklären: wenn zwei Regimenter mit einander kämpfen und in dem einen derselben mehrere Mann fallen, so wird doch sicher Niemand behaupten, dass diese allein an dem Kampfe theilgenommen haben? Es kämpften auch die Anderen, aber die Kugeln flogen an ihnen vorbei und sie blieben unversehrt. Der Kampf wogte zwischen den Massen,—die Gefallenen hatten sich entweder zu weit vorgewagt oder sich mehr ausgesetzt u. s. w. und mussten aus diesem Grunde fallen, nicht aber weil die Anderen etwa unthätig gewesen wären, denn auch diese hatten mitgekämpft und waren gleichfalls den Kugeln ausgesetzt gewesen, jedoch ohne getroffen zu werden. Der Wasserstoff ist leichter, seine Atome sind beweglicher—er unterliegt öfters und leichter Reaktionen, aber er reagirt nicht allein—er ist sogar weniger reaktionsfähig als andere Elemente. Seine Theilnahme an den verschiedensten Reaktionen wird natürlich nicht dadurch bedingt, dass H sich selbst ändert, sondern dadurch, dass einige Wasserstoffatome mehr hervortreten, während andere gleichsam versteckt bleiben, oder mit Kohlenstoff innig verbunden sind oder auch nur schwach durch Schwefel gebunden werden, oder sich beim Sauerstoff befinden oder bewegen, oder endlich zwischen Kohlenstoffatomen Stellung genommen haben. Alle Wasserstoffatome sind gleich, alle werden von den Atomen der entgegentretenden Molekel angegriffen, aber es treten nur diejenigen aus, welche sich mehr der Oberfläche der Molekel nähern, welche beweglicher sind und welche durch eine geringere Summe von Kräften gebunden werden. Ebenso ist auch der Schwefel immer ein und derselbe in SCl^2, in SO^2, in SO^2O, in SH^2, in SK^2, nur reagirt er verschieden. Auch die mit dem Schwefel verbundenen Elemente ändern ihre Reaktionen, eben weil sie mit demselben verbunden sind und der Schwefel selbst ändert seine Reaktionen, weil er entweder mit diesen Elementen verbunden ist oder weil er eine eigenthümliche Lage annimmt. Es lässt sich der allgemeine Charakter von Körpern feststellen, welche quantitativ und qualitativ unter einander ähnlich sind, ferner lässt sich ersehen, dass manche Elemente gewissen Reaktionsformen nicht unterliegen, während andere in solche Reaktionen leicht eingehen,

schwefel durch Wasser zersetzt wird, so muss das anzuwendende Chlor vorher getrocknet werden. Zu dem Zwecke leitet man das im Kolben C entwickelte Chlor zuerst durch Schwefelsäure, die sich in der Woulf'schen Flasche B befindet und dann über gleichfalls mit Schwefelsäure benetzten Bimstein im Cylinder D. Das auf diese Weise getrocknete Chlor kommt in der Retorte E mit dem Schwefel zusammen, der erhitzt wird. Hierbei entsteht nun Chlorschwefel, der zugleich mit einem Theile des Schwefels in die Vorlage überdestillirt. Wenn dann das erhaltene Destillat von Neuem

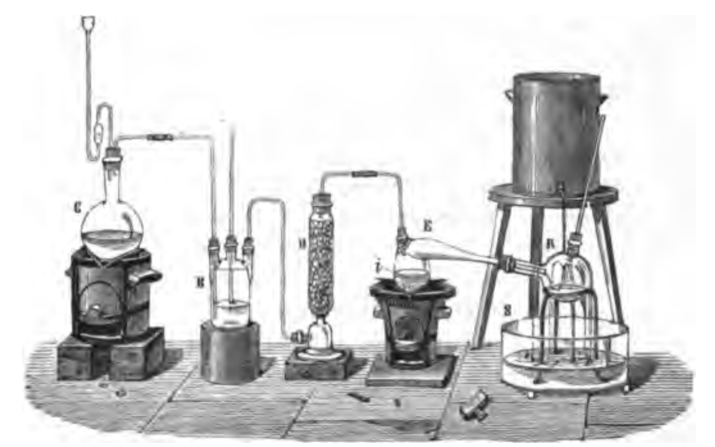


Fig. 140. Apparat zur Darstellung von Chlorschwefel und ähnlichen flüchtigen Körpern, welche durch Verbrennen in einem Strome trocknen Chlors entstehen.

mit Chlor gesättigt und überdestillirt wird, so verbindet sich aller Schwefel mit dem Chlor und bei 140° erhält man **Chlorschwefel** S^2Cl^2 (Schwefelmononochlorid). Dieser Formel entspricht die Dampfdichte, die im Verhältniss zu Wasserstoff 68 beträgt. Chlorschwefel entsteht auch beim Erhitzen einiger Metallchloride ($SnCl^2$, $HgCl^2$) mit Schwefel, indem hierbei sowol das Metall, als auch das Chlor mit dem Schwefel in Verbindung tritt. Der Chlorschwefel ist eine braungelbe Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,70 bei 0°, die bei 144° siedet, an der Luft stark raucht, mit Wasserdämpfen reagirt und einen schweren Chloranhydridgeruch besitzt. Sie löst Schwefel, vermischt sich mit CS^2, sinkt in Wasser unter und zersetzt sich hierbei in Schwefel, SO^2 und HCl, zunächst entstehen jedoch niedere Oxydationsstufen des Schwefels, da die Lösung mit

wenn nur die dazu erforderlichen Bedingungen vorliegen, aber es darf nicht angenommen werden, dass in verschiedenen Fällen ein Element selbst Aenderungen unterliege. Indem ich durch die vorliegende Bemerkung Fragen berühre, welche von den Chemikern vielfach besprochen werden, habe ich meine Ansichten über diese auch gegenwärtig noch höchst wichtigen Fragen der Chemie desswegen ausführlicher entwickelt, weil dieselben dem vorliegenden Werke zu Grunde liegen.

$AgNO^3$ einen schwarzen Niederschlag bildet. Mit H^2S bildet der Chlorschwefel—Schwefel und HCl, mit Metallen direkt—Sulfide und Chloride; besonders leicht tritt er mit As, Sb und Sn in Reaktion. In der Kälte absorbirt der Chlorschwefel Chlor und geht in **Schwefeldichlorid** SCl^2 über. Zur vollständigen Ueberführung muss trocknes Chlor eine geraume Zeit hindurch in abgekühlten Chlorschwefel eingeleitet werden. In einem Chlorstrome lässt sich das Schwefeldichlorid destilliren, widrigenfalls zerfällt es theilweise in S^2Cl^2 und Cl^2. Reines Schwefeldichlorid bildet eine rothbraune, bei 64° siedende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,62, die dem Chlorschwefel S^2Cl^2 sehr ähnlich ist, aber einen noch schärferen Geruch besitzt [77]).

Das **Thionylchlorid** $SOCl^2$ ist gleichsam oxydirtes Sshwefeldichlorid; es entspricht S^2Cl^2, in welchem ein Schwefelatom durch Sauerstoff ersetzt ist. Zugleich erscheint es aber auch als mit Schwefel verbundenes Chloroxyd (Unterchlorigsäureanhydrid Cl^2O), sowie als Chloranhydrid der schwefligen Säure, d. h. als $SO(HO)^2$, in welcher zwei Hydroxyle durch Chlor ersetzt sind, oder als SO^2, in welchem ein Sauerstoff durch zwei Chloratome ersetzt ist. Alle diese Betrachtungsweisen werden durch die Bildungs- und Zersetzungsreaktionen des Thionylchlorids bestätigt und alle stimmen sie mit unseren Vorstellungen von den anderen Verbindungen zwischen S, O und Cl überein, ohne irgend welche Widersprüche aufzuweisen. Es ist z. B. das Thionylchlorid zuerst von Schiff durch Einwirken von trocknem Schwefligsäuregas auf Phosphorpentachlorid dargestellt worden: $PCl^5+SO^2=POCl^3+SOCl^2$; beim Destilliren der Reaktionsflüssigkeit geht zunächst bis zu 80° $SOCl^2$ über und darauf ober-

---

77) Die beobachtete Dampfdichte von SCl^2 beträgt im Verhältniss zu Wasserstoff 53,3, während die Formel 51,5 verlangt. Das geringere Molekulargewicht erklärt die niedere Siedetemperatur dieses Körpers im Vergleich mit der von S^2Cl^2. Die Reaktionen der beiden Schwefelchloride sind einander sehr ähnlich. Durch Schwefel wird SCl^2 in S^2Cl^2 übergeführt. Ein scharfer Unterschied zwischen SCl^2 und S^2Cl^2 besteht nur darin, dass ersteres leicht Chlor abgibt und sich zersetzt. Selbst das Licht zersetzt das Schwefeldichlorid in Chlor und S^2Cl^2. Dasselbe kann daher auf viele Substanzen wie Chlor einwirken oder wie Körper, die leicht Chlor ausscheiden, z. B. PCl^5, $SbCl^5$. Von diesen letztern unterscheidet sich das Schwefeldichlorid dadurch, dass es dem Anscheine nach fast unzersetzt destillirt, wie sich auf Grund seiner Dampfdichte annehmen lässt. Dieses ist jedoch nicht der Fall. denn bei der Zersetzung des Schwefeldichlorids müssen aus $2SCl^2 = S^2Cl^2 + Cl^2$ entstehen; nun ist aber die Dichte des S^2Cl^2-Dampfes$=$67,5 und des Chlors$=$35,5, so dass dem Gemische aus gleichen Volumen S^2Cl^2 und Cl^2 die Dichte 51,5 zukommen muss; dieselbe Dampfdichte besitzt aber auch SCl^2. Daher ist die Destillation des Schwefeldichlorids wahrscheinlich nichts anderes, als eine Zersetzung desselben. Die bei gewöhnlicher Temperatur beständige Verbindung SCl^2 zersetzt sich also bei 64°. In der Kälte kann SCl^2 noch Chlor bis zur Bildung von SCl^4 absorbiren, aber selbst bei—10° scheidet sich ein Theil des absorbirten Chlors schon wieder aus, d. h. es tritt Dissoziation ein. SCl^4 ist also noch unbeständiger als SCl^2.



halb 100° $POCl^3$. Wurtz erhielt das Thionylchlorid durch Einleiten von Chloroxyd in eine abgekühlte Lösung von Schwefel in S^2Cl^2, wobei sich der Schwefel direkt mit dem Chloroxyde verbindet: $S+Cl^2O=SOCl^2$, während S^2Cl^2 unverändert bleibt (bei der unmittelbaren Einwirkung von Cl^2O auf Schwefel erfolgt Explosion). Das Thionylchlorid ist eine farblose Flüssigkeit von erstickendem Geruch, die bei 78° siedet und bei 0° das spezifische Gewicht 1,675 besitzt, in Wasser sinkt es unter, wird aber sofort zersetzt, und zwar wie alle Chloranhydride, z. B. dem Phosgen analog: $SOCl^2+H^2O=SO^2+2HCl$.

Der normalen **Schwefelsäure entsprechen zwei Chloranhydride:** das erste $SO^2(OH)Cl$ erscheint als Schwefelsäure $SO^2(OH)^2$, in der ein Hydroxyl durch Chlor ersetzt ist—es ist das Sulfoxylchlorid HSO^3Cl (oder Sulfuryloxychlorid); das zweite, in welchem zwei HO durch zwei Chloratome ersetzt sind, besitzt die Zusammensetzung SO^2Cl^2 und wird Sulfurychlorid genannt. Das erste Chloranhydrid SO^2HOCl könnte man auch als Chlorsulfosäure bezeichnen, da es in der That eine Säure ist, die noch ein Hydroxyl der Schwefelsäure enthält und entsprechende Salze bildet. Ein solches Salz SO^3KCl, das also SO^3HCl als einer Säure entspricht, entsteht, z. B. bei der Absorption von Schwefelsäureanhydrid-Dämpfen durch Kaliumchlorid. Mit NaCl bildet die Chlorsulfosäure—das Natriumsalz SO^3NaCl und HCl. Das Sulfoxylchlorid (oder die Chlorsulfosäure) ist von Williamson entdeckt worden. Es entsteht beim Einwirken von Phosphorpentachlorid auf Schwefelsäure: $PCl^5+H^2SO^4=POCl^3+HCl+HSO^3Cl$, sowie auch direkt aus trocknem Chlorwasserstoff und Schwefelsäureanhydrid: $SO^3+HCl=HSO^3Cl$. Am einfachsten und schnellsten gewinnt man es durch Sättigen von abgekühlter Nordhäuser Schwefelsäure mit trocknem Chlorwasserstoff und darauf folgendem Abdestilliren der erhaltenen Lösung. Das Destillat besteht dann nur aus HSO^3Cl. Das Sulfoxylchlorid ist eine farblose, rauchende Flüssigkeit von ätzendem Geruche, die bei 153° siedet (nach meinen Bestimmungen, die von Konowalow bestätigt wurden) und deren spezifisches Gewicht 1,776 bei 19° beträgt. Mit Wasser zersetzt es sich wie ein wahres Chloranhydrid sofort in HCl und H^2SO^4. Die Reaktionen des Sulfoxylchlorids ermöglichen es auf eine leichte Weise das Sulfoxyl HSO^3 (den Rest der Schwefel- und der schwefligen Säure) in andere Verbindungen einzuführen, da es in demselben mit Chlor verbunden ist.

Das zweite Chloranhydrid der Schwefelsäure, das **Sulfurylchlorid** SO^2Cl^2 wurde zuerst von Regnault erhalten, als er ein Gemisch von gleichen Volumen Chlor und Schwefligsäuregas dem direkten Sonnenlicht aussetzte. Indem diese Gasse sich vereinigen, verflüssigen sie sich allmählich in derselben Weise wie CO mit Cl^2. Beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 200° zerfällt das erste

Chloranhydrid SO^3HCl in SO^2Cl^2 und H^2SO^4. Das Sulfurylchlorid ähnelt in seinen Eigenschaften den beiden oben beschriebenen Chloranhydriden; es siedet bei 70°, besitzt das spezifische Gewicht 1,70, zersetzt sich mit Wasser in HCl und H^2SO^4, raucht an der Luft und lässt sich unzersetzt destilliren, wie dies wenigstens aus seiner Dampfdichte gefolgert werden muss [78]).

In der Gruppe der Halogene sahen wir vier einander sehr ähn-

---

78) Ueber das Pyrosulfurylchlorid $S^2O^5Cl^2$ vergl. Anm. 44.

Den Säuren des Schwefels entsprechen natürlich Ammoniumsalze und diesen letzteren ihre Amide und Nitrile. Schon die Erwähnung dieses Umstandes genügt um einzusehen, was für ein weites Gebiet sich in der Reihe der Verbindungen des Schwefels und des Stickstoffs eröffnen muss, wenn von der Kohlen- und der Ameisensäure, wie wir (im 9-ten Kap.) gesehen, eine ganze Reihe von Derivaten sich ableitet, welche den Ammoniumsalzen dieser Säuren entsprechen. Der Schwefelsäure entsprechen zwei Ammoniumsalze: $SO^2(HO)(NH^4O)$ und $SO^2(NH^4O)^2$, drei Amide: das saure $SO^2(HO)(NH^2)$ oder die Sulfaminsäure, das neutrale Amidosalz $SO^2(NH^4O)NH^2$ oder das sulfaminsaure Ammonium und das neutrale Sulfamid $SO^2(NH^2)^2$ (das Analogon des Carbamids oder des Harnstoffs), und drei Nitrile: das saure SON(HO) und zwei neutrale: $SON(NH^2)$ und SN^2. Analoge Verbindungen entsprechen der schwefligen Säure, deren Nitrile die folgenden sind: das saure SN(HO), (das Ammoniumsalz dieses Nitrils) und das neutrale $SN(NH^2)$. Auch der unterschwefligen Säure und den Polythionsäuren müssen Amide und Nitrile entsprechen. In Folgendem sollen die wenigen bekannten Verbindungen, die hierher gehören, kurz beschrieben werden.

Mit Ammoniak bildet die Schwefelsäure sehr beständige Salze, unter denen das schwefelsaure Ammonium eine der gewöhnlichsten Ammoniakverbindungen ist, die in der Praxis verwendet werden. Das **schwefelsaure Ammonium** $(NH^4)^2SO^4$ (Ammoniumsulfat) krystallisirt aus seinen Lösungen ebenso wie das schwefelsaure Kalium wasserfrei, besitzt also die Zusammensetzung $(NH^4)^2SO^4$. Es schmilzt bei 140° und hält sich beim Erhitzen bis auf 180° unverändert. Bei höheren Temperaturen scheidet es die Hälfte seines Ammoniaks aus (nicht Wasser) und geht in das saure Salz HNH^4SO^4 über. Dieses letztere zersetzt sich nun bei weiterem Erhitzen in Stickstoff, Wasser und saures schwefligsaures Ammonium HNH^4SO^3. Das neutrale schwefelsaure Ammonium löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in der doppelten Gewichtsmenge Wasser und in der gleichen bei der Siedetemperatur. Seiner Fähigkeit nach mit anderen Substanzen in Verbindung zu treten weist es eine sehr bedeutende Aehnlichkeit mit dem schwefelsauren Kalium auf, indem es ebenso wie dieses sehr leicht zahlreiche Doppelsalze bildet, unter denen am bemerkenswerthesten der Ammoniumalaun $NH^4AlS^2O^812H^2O$ und die Doppelsalze mit den schwefelsauren Salzen der Magnesiumgruppe $(NH^4)^2MgS^2O^86H^2O$ sind. Beim Erwärmen bildet das schwefelsaure Ammonium kein Amid, was möglicher Weise durch die Eigenschaft des Schwefelsäureanhydrides mit einer grösseren Kraft das mit ihm verbundene Wasser zurückzuhalten bedingt wird. Sehr bequem lassen sich aber die Amide der Schwefelsäure mit Hilfe von Schwefelsäureanhydrid darstellen. Die Bildung dieser Amide ist leicht zu verstehen, da das Amid dem Ammoniumsalze minus Wasser entspricht und direkt aus dem Anhydride und Ammoniak entsteht. Wenn man in ein Gefäss mit Schwefelsäureanhydrid, das abgekühlt wird, trocknes Ammoniak einleitet, so bildet sich eine weisse Salzmasse von der Zusammensetzung SO^32NH^3, welche der analogen Verbindung der Kohlensäure CO^22NH^3 ähnlich ist. Durch Wasser wird diese Salzmasse nur allmählich verändert, so dass sie auch in Lösung erhalten werden kann, in welcher sie mit $BaCl^2$ nur langsam in Reaktion tritt, was darauf hinweist, dass mit Wasser noch kein schwefelsaures Ammonium gebildet wird. Die fragliche Verbindung ist das Ammoniumsalz der Sulfaminsäure $SO^2(NH^4O)NH^2$.

liche Elemente: F, Cl, Br, J; dieselbe Anzahl von näheren Analogen treffen wir auch in der Sauerstoffgruppe, zu welcher ausser dem Schwefel noch das **Selen** und **Tellur** gehören: O, S, Se, Te. Diese beiden Gruppen weisen eine ausserordentliche Uebereinstimmung in ihren Atomgewichten, sowie in der Fähigkeit zur Vereinigung mit Metallen auf. Die offenbaren Analogien und die bestimmten Unterschiede, die wir bei den Halogenen trafen, wiederholen

---

Beim Einwirken von Wasser bildet dasselbe zuerst ein zerfliessliches Ammoniumsalz, das $H^2O2(SO^32NH^3)$ enthält, und dann das neutrale Ammoniumsalz. Die Verbindung SO^32NH^3 ist **Sulfammon** genannt worden. Eben dargestellt erscheint sie als ein Pulver; durch $CaCl^2$ wird sie nicht gefällt, wol aber durch $BaCl^2$, jedoch nicht vollständig. Löst man das Sulfammon vorsichtig in Wasser und dampft ein, so scheidet es sich in gut ausgebildeten Krystallen aus, deren Lösung durch $BaCl^2$ nicht mehr gefällt wird. Es wird dies nicht durch Beimengungen bedingt, sondern durch eine Aenderung in der Natur des Körpers selbst, so dass Rose die krystallinische Verbindung als **Parasulfammon** bezeichnete. Platinchlorid fällt aus den Lösungen des Sulfammons und Parasulfammons nur die Hälfte des Stickstoffs in Form eines Ammoniumdoppelsalzes aus, woraus zu folgern ist, dass diese Verbindungen Ammoniumsalze sind: $SO^2(NH^4O)(NH^2)$. Möglicher Weise hängt die Ursache des Unterschiedes damit zusammen, dass zwei verschiedene Körper von der Zusammensetzung $N^2H^4SO^2$ existiren können: ein dem neutralen Salze entsprechendes Amid $SO^2(NH^2)^2$ und ein Salz einer Nitrilsäure, welche dem sauren schwefelsauren Ammonium entsprechen würde, denn $SON(ONH^4)$ entspricht der Säure $SON(OH) = SO^2(NH^4O)OH - 2H^2O$. Es kann hier also derselbe Unterschied vorliegen, wie zwischen dem Harnstoffe und dem Ammoniumsalze der Cyansäure. Bis jetzt ist aber die angedeutete Isomerie noch wenig erforscht und kann daher als Gegenstand interessanter Untersuchungen dienen.

Wenn zur oben beschriebenen Reaktion ein Ueberschuss an Ammoniak und nicht an SO^3 angewandt wird, so entsteht bei der Vereinigung ein in Wasser löslicher Körper von der Zusammensetzung $2SO^33NH^3$, welcher von Jacquelin dargestellt und von Woronin untersucht worden ist. Zweifellos enthält derselbe auch ein Salz der Sulfaminsäure, d. h. das dem sauren schwefelsauren Ammonium entsprechende Amid: $HNH^4SO^4 - H^2O = (NH^2)SO^2(OH)$, und ist wahrscheinlich eine Verbindung von Sulfammon mit Sulfaminsäure. Der Körper reagirt in der That sauer und wird durch $BaCl^2$ nicht gefällt.

Dem neutralen schwefelsauren Ammonium muss ein Amid von der Zusammensetzung $N^2H^4SO^2$ entsprechen, welches zu der Schwefelsäure in derselben Beziehung stehen wird, wie der Harnstoff zur Kohlensäure. Dieses Amid, das als **Sulfamid** bezeichnet wird, entsteht bei der Einwirkung von trocknem Ammoniak auf das Schwefelsäurechloranhydrid SO^2Cl^2 in derselben Weise, wie der Harnstoff beim Einwirken von Ammoniak auf Phosgen: $SO^2Cl^2 + 4NH^3 = N^2H^4SO^2 + 2NH^4Cl$. Der hierbei neben dem Sulfamid entstehende Salmiak lässt sich nur schwierig trennen; beide lösen sich in kaltem Wasser. $BaCl^2$ bewirkt in der kalten Lösung keinen Niederschlag, Alkalien wirken nur allmählich ein (wie auf Harnstoff). Wenn die Lösung aber gekocht wird, so addirt das Sulfamid, besonders in Gegenwart von Alkalien oder Säuren, leicht von Neuem Wasser und geht in das Ammoniumsalz über. Beim Einwirken von $SOCl^2$ (und anderen Chloranhydriden des Schwefels) auf kohlensaures Ammonium entsteht, wie Mente (1888) zeigte, immer ein und dasselbe Salz $NH(SO^3NH^4)^2$.

Der Schwefelsäure entsprechende Nitrile sind gegenwärtig nicht mit Sicherheit bekannt. Das einfachste Nitril, das dem neutralen schwefelsauren Ammonium entsprechen würde, müsste die Zusammensetzung: $N^2H^8SO^4 - 4H^2O = N^2S$ besitzen

sich in demselben Grade auch bei den Elementen der Sauerstoffgruppe. Die Halogene verbinden sich mit einem Wasserstoffatom H, die Elemente dieser Gruppe mit H^2, indem sie H^2O, H^2S, H^2Se, H^2Te bilden. Die Wasserstoffverbindungen des Selens und Tellurs sind ebensolche Säuren wie auch H^2S. Das Selen verbindet sich mit Wasserstoff direkt, wenn es in einem Strome desselben erhitzt wird; doch unterliegt Selenwasserstoff beim Erhitzen leichter des Zersetzung als Schwefelwasserstoff und noch leichter zersetzt sich Tellurwasserstoff. H^2Se und H^2Te sind ebenso, wie der Schwefelwasserstoff, in Wasser lösliche Gase, welche mit Alkalien salzartige Körper bilden, Metallsalze fällen und beim Einwirken von Säuren auf Selen- und Tellurmetalle entstehen. Selen und Tellur bilden, analog dem Schwefel, zwei normale Verbindungsstufen mit Sauerstoff, welche beide einen Säurecharakter besitzen. Direkt entsteht nur die dem Schwefligsäuregase SO^2 entsprechende Form, d. h. das Anhydrid der selenigen SeO^2 und der tellurigen Säure TeO^2 [79]). Die Anhydride dieser beiden Säuren sind feste

---

Es würde dies gewissermaassen das der Schwefelsäure entsprechende Cyan sein. Da die schweflige Säure mit der Kohlensäure in vielen Beziehungen eine grosse Aehnlichkeit aufweist, wie wir dies bei der Vergleichung der beiden Säuren gesehen haben, so sind auch noch andere Nitrilverbindungen zu erwarten, welche den uns schon bekannten Cyanverbindungen entsprechen und folglich die Zusammensetzung NHS und N^2S^2 besitzen werden. Letztere entspricht dem Cyan (Paracyan) und ist unter dem Namen Schwefelstickstoff bekannt.

Der **Schwefelstickstoff**, N^2S^2, wurde von Soubeiran durch Einwirken von trocknem Ammoniak auf Chlorschwefel dargestellt: $3SCl^2 + 8NH^3 = N^2S^2 + S + 6NH^4Cl$. Schwefelkohlenstoff löst aus dem Reaktionsprodukte freien Schwefel und Schwefelstickstoff, welcher jedoch bedeutend weniger löslich als der Schwefel ist. Der Schwefelstickstoff ist eine gelbe fast geruchlose Substanz, die aber die Schleimhäute der Augen und der Nase stark angreift. Beim Zerreiben mit festen Körpern explodirt es, indem es sich unter Entwickelung von Stickstoff zersetzt; beim Erwärmen schmilzt es jedoch ohne sich zu zersetzen und erst bei 157° erfolgt die Zersetzung unter Explosion. In Wasser ist der Schwefelstickstoff unlöslich, wenig löslich ist er in Alkohol, Aether und CS^2. Bei der Siedetemperatur lösen 100 Theile Schwefelkohlenstoff nur 1,5 Theile Schwefelstickstoff. Aus einer solchen Lösung scheidet sich der Schwefelstickstoff in feinen, durchsichtigen Prismen von goldig gelber Farbe aus.

79) Das **Selenigsäureanhydrid** SeO^2 (Selendioxyd) ist ein fester, flüchtiger, in farblosen Prismen krystallisirender Körper, der sich in Wasser löst und am besten durch Einwirken von Salpetersäure auf Selen erhalten wird. Durch seine grundlegenden Untersuchungen zeigte Nilson (1874), dass die Salze der selenigen Säure viel Eigenartiges aufweisen (z. B. leicht saure Salze bilden) und so charakteristisch sind, dass sie sogar zur Festellung der Aehnlichkeit in den Formen der Oxyde dienen können. Es bilden z. B. die Oxyde von der Zusammensetzung RO neutrale Salze, die nach der Formel $RSeO^32H^2O$ zusammengesetzt sind, in welcher R = Mn, Co, Ni, Cu, Zn sein kann. Die Salze des Mg, Ba, Ca zeigen einen anderen Gehalt an Wasser, desgleichen auch die Salze der Oxyde R^2O^3. Hier ist zu beachten, dass das Beryllium ein neutrales Salz gerade von der Zusammensetzung $BeSeO^32H^2O$ bildet, welches also nicht den Salzen des Aluminiums, Scandiums [$Sc^2(SeO^3)^3H^2O$], Yttriums [$Y^2(SeO^3)^312H^2O$] und ähnlicher Metalle analog ist, deren Oxyden die

Körper, die beim Verbrennen der Elemente selbst und beim Einwirken von Oxydationsmitteln auf dieselben entstehen. Sie bilden wenig energische, deutlich zweibasische Säuren, weisen aber durch ihre physikalischen Eigenschaften, sowie durch ihre Unbeständigkeit und ihre Fähigkeit zur weiteren Oxydation einen charakteristischen Unterschied auf, welcher demjenigen, den wir in der Gruppe der Halogene kennen lernten, analog ist, nur im entgegengesetzten Sinne: von den Halogenen verbindet sich das Jod leichter mit Sauerstoff als das Brom und Chlor und bildet auch beständigere Sauerstoffverbindungen, während in der Gruppe des Schwefels SO^2 sich nur schwierig zersetzt und sich schon an der Luft leicht oxydirt, besonders wenn es in Form von Salzen vorliegt; SeO^2 und TeO^2 dagegen lassen sich nur schwer oxydiren, aber leicht reduziren, selbst mittelst schwefliger Säure.

Das **Selen** wurde im Jahre 1817 von Berzelius aus dem Bodensatz erhalten, welcher sich in der ersten Bleikammer bei der Darstellung von Schwefelsäure aus Fahluner Schwefelkiesen angesammelt hatte. In geringer Menge findet sich das Selen auch in einigen anderen Schwefelkiesen. Am Harze kommen einige Selenmetalle vor, besonders Selenblei, sodann Selenide des Quecksilbers, Silbers,

---

Form R^2O^3 zukommt. Dieses spricht also zu Gunsten der Formel BeO für das Berylliumoxyd.

Das **Tellurigsäureanhydrid** TeO^2 (Tellurdioxyd) ist gleichfalls ein fester, farbloser, in Oktaëdern krystallisirender Körper, der beim Erhitzen erst schmilzt und dann sich verflüchtigt; in Wasser ist er unlöslich und bildet bei der Zersetzung der ihm entsprechenden Salze das unlösliche Hydrat H^2TeO^3.

Besonders charakteristisch ist es, dass SeO^2 und TeO^2 sich sehr leicht zu Se und Te **reduziren** lassen. Die Reduktion wird nicht nur durch solche Metalle wie Zink oder durch Schwefelwasserstoff, welche als starke Reduktionsmittel bekannt sind, bewirkt, sondern sogar durch die schweflige Säure selbst, welche aus den Lösungen von Salzen der selenigen und tellurigen Säure, sowie aus den Säuren selbst freies Selen und Tellur ausscheiden kann. Dieses Verhalten benutzt man zur Darstellung dieser Elemente und zur Trennung derselben von Schwefel.

Die Schwefelsäure wirkt nur selten oxydirend, während die Selen- und Tellursäure—H^2SeO^4 und H^2TeO^4 starke Oxydationsmittel sind, d. h. sie lassen sich in zahlreichen Fällen leicht reduziren entweder zu einer niederen Oxydationsstufe oder selbst zu Se und Te. Um SeO^2 und TeO^2 in SeO^3 und TeO^3 überzuführen müssen starke Oxydationsmittel in bedeutender Menge angewandt werden. Wenn man durch Lösungen, die K^2Se resp. K^2Te oder K^2SeO^3 resp. K^2TeO^3 enthalten, Chlor durchleitet, so wirkt dasselbe in Gegenwart von Wasser oxydirend und es entsteht K^2SeO^4 resp. K^2TeO^4. Dieselben Salze entstehen auch beim Zusammenschmelzen der niederen Oxydationsstufen mit Salpeter. Die selen- und tellursauren Salze sind mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen isomorph und lassen sich daher nicht durch Krystallisation trennen. Wie bei der Schwefelsäure, so sind auch bei der Selen- und Tellursäure die Salze des Kaliums, Natriums, Magnesiums, Kupfers, Kadmiums u. s. w. löslich, unlöslich sind dagegen die Baryum- und Calciumsalze, was also vollkommen den gleichen schwefelsauren Salzen entspricht. Wenn man in Wasser gelöstes selensaures Kupfer $CuSeO^4$ mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so fällt CuS aus und die Lösung enthält **Selensäure**. Beim Eindampfen ent-

Kupfers, aber immer nur in geringen Mengen. Die wichtigste Quelle für die Gewinnung des Selens sind die Kiese und Blenden, in denen der Schwefel zum Theil durch Selen ersetzt ist. Beim Rösten derselden entsteht SeO^2, das sich in den kälteren Theilen der Röstapparate verdichtet und theilweise oder auch vollständig durch SO^2 reduzirt wird. Zur Entdeckung des Selens in Erzen und im Flugstaub erhitzt man dieselben einfach vor dem Löthrohr, wobei ein charakteristischer Rettiggeruch auftreten muss. Das Selen erscheint wie der Schwefel in zwei Modifikationen: in einer amorphen, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen und in einer krystallinischen, die sich nur wenig in Schwefelkohlenstoff löst (in 1000 Theilen 45° und in 6000 Th. bei 0°) und aus dieser Lösung in monoklinen Prismen krystallisirt. Wenn man den beim Einwirken von SO^2 auf SeO^2 entstehenden rothen Niederschlag trocknet, so erhält man ein braunes Pulver vom spezifischen Gewicht 4,26, das beim Erhitzen zu einer metallischen Masse schmilzt. Je nach der Geschwindigkeit der Abkühlung zeigt nun das Selen verschiedene Eigenschaften: bei raschem Abkühlen bleibt es amorph und besitzt das-

---

steht dann eine sirupartige Flüssigkeit, deren Zusammensetzung beinahe der Formel H^2SeO^4 entspricht und deren spezifisches Gewicht 2,6 beträgt. Die Säure absorbirt ebenso wie die Schwefelsäure aus der Luft Feuchtigkeit; durch schweflige Säure wird sie nicht zersetzt, aber auf Salzsäure wirkt sie oxydirend ein (wie Salpeter-, Chrom- und Uebermangansäure), indem sie unter Entwickelung von Chlor in selenige Säure übergeht: $H^2SeO^4 + 2HCl = H^2SeO^3 + H^2O + Cl^2$.

Die **Tellursäure** H^2TeO^4 entsteht in Form ihres Salzes K^2TeO^4 beim Zusammenschmelzen von TeO^2 mit Aetzkali und Berthollet'schem Salze. Wenn dann die Lösung des erhaltenen tellursauren Kaliums mit Chlorbaryum gefällt und der aus $BaTeO^4$ bestehende Niederschlag durch Schwefelsäure zersetzt wird, so erhält man die Tellursäure in Lösung. Beim Eindampfen scheidet sie sich in farblosen Prismen von der Zusammensetzung $TeH^2O^42H^2O$ aus. Diese zwei Molekeln Wasser entweichen bei 160°; bei stärkeren Erhitzen scheidet sich auch die letzte Wassermolekel aus und sodann entweicht Sauerstoff. Mit Salzsäure entwickelt die Tellursäure, ebenso wie die Selensäure Chlor. Ihre Salze entsprechen gleichfalls den Salzen der Schwefelsäure. Es ist übrigens zu bemerken, dass sowol die Tellur- als auch die Selensäure bedeutend leichter als die Schwefelsäure saure Verbindungen bilden; die Tellursäure bildet z. B. nicht nur $K^2TeO^45H^2O$ und $KHTeO^43H^2O$, sondern auch $KHTeO^4H^2TeO^4H^2O = K^2TeO^43H^2TeO^42H^2O$. Dieses Salz entsteht leicht aus den sauren Lösungen des (vorhergehenden) sauren tellursauren Kaliums, da es in Wasser schwer löslich ist. Da SeO^2 flüchtig ist und ähnliche saure Salze bildet. so lässt sich annehmen, dass SeO^2, TeO^2, SeO^3 und TeO^3 im Vergleich zu SO^2 und SO^3 polymerisirte Verbindungen sein können. Bestimmungen der Dampfdichte von SeO^2 wären daher sehr erwünscht. Dieselbe wird wahrscheinlich der Formel Se^2O^4 oder Se^3O^6 entsprechen.

Um zu zeigen, wie weit die Aehnlichkeit zwischen S und Se geht, sollen folgende zwei Beispiele angeführt werden. Se löst sich in Cyankalium ebenso wie S, wobei das dem Rhodankalium entsprechende Salz KCNSe entsteht; Säuren scheiden aus der Lösung dieses Salzes Se aus, da die freie Säure HCNSe sich sofort zersetzt. Eine siedende Lösung von Na^2SO^3 löst Se ebenso wie S zu einem Salze, das dem unterschwefligsauren Natrium analog ist und die Zusammensetzung Na^2SSeO^3 besitzt. Aus den Lösungen desselben scheiden Säuren Se aus.

selbe spezifische Gewicht (4,28) wie das braune Pulver; bei langsamem Abkühlen wird es dagegen krystallinisch und undurchsichtig, löst sich in Schwefelkohlenstoff, zeigt ein spezifisches Gewicht von 4,80 schmilzt bei 214° und ist beständig. Aus dem amorphen Zustande geht es allmählich, besonders bei Temperaturen über 80°, in den krystallinischen über. Dieser Uebergang erfolgt, ebenso wie beim Schwefel, unter Entwickelung von Wärme, so dass hier die Analogie mit dem Schwefel deutlich zum Ausdruck kommt. Im amorphen Zustande erscheint das Selen, wenn es geschmolzen, als eine braune, schwach durchscheinende Masse mit glasigem Bruche; im krystallinischen ist es ein graues, schwach glänzendes Metall mit krystallinischem Bruche. Das Selen siedet bei 700° und bildet Dämpfe, deren Dichte erst bei ungefähr 1400° konstant wird und dann 79,4 beträgt (im Verhältniss zu Wasserstoff), also der Molekularformel Se^2 entspricht; dieselbe Formel S^2 besitzt auch der Schwefel bei so hohen Temperaturen.

Das **Tellur** findet sich noch seltener als das Selen; in Verbindung mit Gold, Silber, Blei und Antimon bildet es das (in Siebenbürgen vorkommende) Schrifterz (Sylvanit). In Ungarn und am Altai ist es als Tellurwismuth und Tellursilber aufgefunden worden. Zur Darstellung von Tellur wird das zerpulverte Erz, z. B. Tellurwismuth mit Pottasche und Kohle innig gemischt und in einem bedeckten Tiegel erhitzt; hierbei entsteht nur Tellurkalium K^2Te und nicht tellurigsaures Kalium, da dieses letztere durch die Kohle sofort reduzirt wird. Da das Tellurkalium sich in Wasser zu einer rothbraunen Flüssigkeit löst, die schon durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird ($K^2Te+H^2O+O=2KHO+Te$), so wird die im Tiegel erhaltene Schmelze mit siedendem Wasser übergossen, möglichst schnell filtrirt, und an der Luft stehen gelassen, wobei sich dann das Tellur allmählich ausscheidet [80]). Im freien Zustande hat das Tellur ein vollkommen **metallisches Aussehen**: es krystallisirt in langen glänzenden Nadeln, ist silberweiss und spröde, infolge dessen es sich leicht zerpulvern lässt, aber es ist ein schlechter Leiter

80) Hierbei entsteht unreines Tellur, das viel Selen enthält. Zur Trennung führt man das Gemisch in die Kaliumsalze der Tellur- und Selensäure über, die man dann mit Salpetersäure und salpetersaurem Baryum behandelt. Hierbei fällt nur selensaures Baryum aus, während tellursaures Baryum in Lösung bleibt. Nach dieser Methode lässt sich jedoch keine vollständige Trennung erreichen; bessere Resultate erlangt man, wie es scheint, wenn man das Tellur im metallischen Zustande vom Selen abscheidet. Zu diesem Zwecke führt man das selenhaltige tellursaure Kalium durch Kochen mit Salzsäure in tellurigsaures Kalium über und reduzirt aus letzterem das Tellur durch Schwefligsäuregas. Wenn dann das erhaltene Metall in einem Wasserstoffstrome geschmolzen und destillirt wird, so verflüchtigt sich erst das Selen und dann das viel schwerer flüchtige Tellur. Da es aber dennoch flüchtig ist, so lässt es sich auf diese Weise von anderen noch weniger flüchtigen Metallen, z. B. von Antimon trennen. Nach Brauner (1889) enthält jedoch das gereinigte Tellur selbst nach dem Sublimiren noch viele Beimengungen. Das Atomgewicht des Tellurs bestimmte Brauner zu 125.



von Wärme und Elektrizität, so dass es in dieser, sowie in vielen anderen Beziehungen den Uebergang von den Metallen zu den Metalloiden bildet; sein spezifisches Gewicht beträgt 6,18, es schmilzt vor Beginn der Rothgluth, an der Luft entzündet es sich beim Erhitzen und verbrennt, wie Selen und Schwefel, mit blauer Flamme, indem es weisse Dämpfe von TeO^2 ausscheidet, wobei ein schwach säuerlicher Geruch zu bemerken ist, wenn dem Tellur kein Selen beigemengt ist, denn in Gegenwart dieser Beimengung tritt nur der eigenthümliche Selengeruch hervor. Beim Kochen mit Kalilauge löst sich das Tellur ebenso, wie Selen und Schwefel, und bildet K^2Te und K^2TeO^3. Der Gehalt an K^2Te bedingt die rothe Färbung der Lösung, welche beim Abkühlen oder beim Verdünnen mit Wasser farblos wird, indem das Tellur hierbei ausfällt: $2K^2Te + K^2TeO^3 + 3H^2O = 6KHO + 3Te$ [81]).

Einundzwanzigstes Kapitel.

Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran und Mangan.

Schwefel, Selen und Tellur gehören zu den unpaaren Reihen der VI-ten Gruppe. In den paaren Reihen dieser Gruppe sind die Elemente: **Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran** bekannt, welche Säureoxyde von der Form RO^3 bilden, die SO^3 entspricht. Die sauren Eigenschaften dieser Oxyde treten weniger scharf hervor, als bei S, Se, Te und allen anderen Elementen der paaren Reihen. Dennoch besitzen CrO^3, MoO^3, WO^3 und selbst UO^3 zweifellos die Eigenschaften von Säuren, denn mit Basen MO bilden sie Salze von der Zusammensetzung $MO\,nRO^3$. Bei den schweren Elementen, namentlich beim Uran sind in der höchsten Oxydform UO^3 die sauren Eigenschaften am wenigsten entwickelt, während die basischen am meisten hervortreten, da in jeder Gruppe in den

81) In dieser Richtung verläuft die Reaktion in der Kälte, in umgekehrter dagegen, wenn die Flüssigkeit mit einem Ueberschuss an KHO erhitzt wird. Eine ähnliche Erscheinung findet beim Zusammenschmelzen des Tellurs mit Alkalien statt, so dass zur Darstellung von K^2Te beim Schmelzen Kohle zugesetzt werden muss.

Mit Chlor bilden Selen und Tellur höhere Verbindungsstufen als der Schwefel. Es existiren die Verbindungen $SeCl^2$ und $SeCl^4$ sowie $TeCl^2$ und $TeCl^4$. Die Tetrachloride entstehen beim Durchleiten von Chlor über Selen, resp. Tellur. Das Selentetrachlorid, $SeCl^4$, ist eine krystallinische, flüchtige Masse, welche mit Wasser in SeO^2 und HCl zerfällt. Das Tellurtetrachlorid, $TeCl^4$, verflüchtigt sich bedeutend schwerer, schmilzt leicht und zersetzt sich gleichfalls mit Wasser. Aehnliche Verbindungen entstehen mit Brom. Das Tellurtetrabromid ist ein gelber Körper, der zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmilzt und dann sublimirt. Mit Bromkalium bildet es in wässriger Lösung das krystallinische Salz $K^2TeBr^63H^2O$.



Oxyden der Elemente mit höherem Atomgewichte die basischen Eigenschaften sich immer mehr und mehr anhäufen. UO^3 besitzt daher die Eigenschaften einer Base und bildet Salze von der Zusammensetzung UO^2X^2. Am deutlichsten offenbaren sich jedoch die basischen Eigenschaften der Elemente Cr, Mo, W und U in den von ihnen allen gebildeten niederen Oxyden. Cr^2O^3 z. B. ist eine ebenso deutliche Base wie Al^2O^3.

Von den angeführten Elementen ist das Chrom das am meisten verbreitete und auch in der Praxis am häufigsten angewandte. Es bildet das Chromsäureanhydrid CrO^3 und das Chromoxyd Cr^2O^3 — zwei Formen, in denen sich die Sauerstoffmengen wie 2:1 verhalten. In beiden Formen findet sich das Chrom in der Natur, jedoch selten. In dem uralschen Rothbleierze, dem chromsauren Blei, $PbCrO^4$, wurde das Chrom von Vauquelin entdeckt, welcher diesem Elemente die Bezeichnung «Chrom» in Anbetracht der grellen Farben seiner Verbindungen gab: die Salze des CrO^3 sind gelb oder roth und die Salze des Cr^2O^3 grün oder violett. Das Rothbleierz ist die seltenere Form des Chroms, relativ häufiger tritt es als Oxyd Cr^2O^3 auf. Geringe Mengen dieses Oxydes bilden den färbenden Bestandtheil vieler Mineralien und Gesteine, z. B. der Serpentine. Das wichtigste Chromerz, aus welchem alle Chromverbindungen gewonnen werden, ist der **Chromeisenstein**, der sich im Uralgebirge findet und auch in Amerika, Schweden u. s. w. angetroffen wird. Der Chromeisenstein kann als Magneteisenstein $FeOFe^2O^3$, in dem das Eisenoxyd durch Chromoxyd ersetzt ist, betrachtet werden, denn er besitzt die Zusammensetzung $FeOCr^2O^3$. Er krystallisirt in Oktaëdern, ist grauschwarz mit metallischem Glanze, hat das spezifische Gewicht 4,4 und gibt beim Zerreiben ein braunes Pulver. Säuren wirken auf den Chromeisenstein nur sehr schwach ein, aber beim Zusammenschmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium erhält man eine Schmelze, die sich in Wasser löst und ausser schwefelsaurem Kalium, noch Eisenvitriol und Chromoxydsalz enthält. In der Technik wird der Chromeisenstein hauptsächlich zur Gewinnung von Salzen der Chromsäure und nicht des Chromoxyds verarbeitet [1]). Wir beginnen daher die Beschreibung des Chroms mit dem **doppelt chromsauren Kalium** oder dem **Kaliumbichromate**, $K^2Cr^2O^7$, welches aus dem Chromeisenstein gewonnen wird und das gewöhnlichste Salz der Chromsäure bildet. Es ist zu beachten, dass das Chromsäureanhydrid CrO^3 nur im wasserfreien Zustande erhalten wird und sich durch die Fähigkeit

1) In Russland hat sich die Darstellung von Chromverbindungen aus dem uralschen Chromeisenstein dank den Bemühungen von P. Uschkow entwickelt, in dessen an der Kama in der Nähe der Stadt Jelabuga gelegenen Fabrik gegen 2000 Tonnen des Erzes jährlich verarbeitet werden, so dass gegenwärtig die Einfuhr von Chrompräparaten aus dem Auslande nach Russland aufgehört hat.



auszeichnet leicht wasserfreie Salze der Alkalimetalle zu bilden, die auf eine Molekel der Base 1, 2 und selbst 3 Molekeln des Anhydrids enthalten. Das neutrale oder gelbe chromsaure Kalium K^2CrO^4 z. B. entspricht dem ihm volkommen isomorphen schwefelsauren Kalium, mit welchem es leicht isomorphe Gemische bildet, infolge dessen die Trennung der beiden Salze nicht leicht auszuführen ist. Bei der Fabrikation wird daher das zunächst entstehende neutrale Salz durch einen Ueberschuss an Säure in das doppelt chromsaure Kalium übergeführt, welches gut krystallisirt und ausserdem mehr Chromsäure enthält. Gepulverter Chromeisenstein absorbirt beim Erhitzen mit einem Alkali Sauerstoff und zwar noch leichter, als ein Gemisch von Manganoxyden mit Alkalien. Diese Absorption wird durch die Oxydation des in dem Erze enthaltenen Chromoxydes bedingt, welches in das Anhydrid übergeht: $Cr^2O^3 + O^3 = 2CrO^3$, während letzteres mit dem Alkali in Verbindung tritt. In dem Maasse wie die Oxydation und die Bildung des chromsauren Salzes beim Erhitzen fortschreitet, färbt sich die Masse gelb. Das Eisen oxydirt sich hierbei zu Oxyd, nicht aber zu Eisensäure, da die Oxydationsfähigkeit des Chroms unvergleichlich stärker entwickelt ist, als die des Eisens.

Bei der fabrikmässigen Gewinnung von chromsauren Salzen wird ein Gemisch von Chromeisenstein und Kalk unter starkem Luftzutritt in einem Flammofen bis auf Rothgluth viele Stunden hindurch so lange erhitzt, bis es sich gelb färbt. Das Gemisch enthält dann neutrales chromsaures Calcium $CaCrO^4$, das bei überschüssigem Kalke in Wasser unlöslich ist. Wenn dagegen viel Chromsäure vorhanden ist, so löst sich das Kalksalz, denn Kalk ist in einer Chromsäurelösung löslich. Die dem Ofen entnommene gelbe Masse wird zerkleinert und mit Wasser und Schwefelsäure behandelt. Hierbei entsteht Gyps und in Lösung geht lösliches doppelt chromsaures Calcium, $CaCr^2O^7$, zugleich mit einem Theil des Eisens. Wenn nun die vom Gypsniederschlage abgegossene Lösung mit Kreide versetzt wird, so fällt das Eisen als Oxyd aus (da beim Erhitzen des Chromeisensteins im Ofen FeO in Fe^2O^3 übergeht), zugleich mit einer weiteren Menge von Gyps und in der Lösung erhält man ziemlich reines doppelt chromsaures Calcium. Durch doppelte Umsetzungen lassen sich dann aus dem Calciumsalze andere chromsaure Salze darstellen; mit K^2SO^4 z. B. erhält man im Niederschlage schwefelsauren Kalk und in der Lösung doppelt chromsaures Kalium, das beim Eindampfen der Lösung auskrystallisirt.

Das **doppelt chromsaure Kalium** $K^2Cr^2O^7$ krystallisirt leicht aus sauren Lösungen in gut ausgebildeten, prismatischen Krystallen von rother Farbe; in Rothglühhitze schmilzt es und scheidet bei sehr hoher Temperatur Sauerstoff aus, wobei Chromoxyd und neu-

trales chromsaures Kalium zurückbleiben, die sich auch bei hohen Temperaturen nicht mehr verändern: $2K^2Cr^2O^7 = 2K^2CrO^4 + Cr^2O^3 + O^3$. Bei gewöhlicher Temperatur lösen 100 Theile Wasser etwa 10 Theile des Salzes; mit der Zunahme der Temperatur steigt die Löslichkeit. Von Wichtigkeit ist es zu bemerken, dass das doppelt chromsaure Kalium kein Wasser enthält: $K^2Cr^2O^7 = K^2CrO^4 + CrO^3$ und kein dem sauren schwefelsauren Kalium $KHSO^4$ entsprechendes Salz bildet. Sogar beim Lösen des Salzes in Wasser findet nicht Erwärmung, sondern Abkühlung statt, woraus geschlossen werden kann, dass es mit Wasser keine bestimmte Verbindung bildet. Das doppeltchromsaure Kalium ist giftig und wirkt oxydirend, wie überhaupt alle Verbindungen des Anhydrids CrO^3. Beim Erhitzen mit Schwefel, mit organischen Substanzen, mit SO^2, H^2S und mit vielen Metallen desoxydirt es sich zu Chromoxyd [2]). Alle anderen Chromverbindungen werden sowol in der Technik [3]), als auch im Laboratorium aus dem doppelt chrom-

---

2) Die oxydirende Einwirkung des doppeltchromsauren Kaliums auf organische Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur offenbart sich mit besonderer Deutlichkeit unter dem Einfluss des Lichtes. Dieses Verhalten zeigt z. B. ein Gemisch von Leim (Gelatine) mit doppeltchromsaurem Kalium; beim Einwirken des Lichtes oxydirt sich die Gelatine und CrO^3 wird zu Cr^2O^3 desoxydirt, wobei eine in (warmem Wasser) unlösliche Verbindung entsteht, während das dem Lichte nicht ausgesetzt gewesene Gemisch löslich ist. Man benutzt dieses von Poitevin entdeckte Verhalten in der Photographie, Photolithographie, zum Farbendruck u. s. w.

3) Gegenwärtig werden auch die doppeltchromsauren Salze des Natriums und des Ammoniums fabrikmässig dargestellt. Die Natriumsalze der Chromsäure lassen sich in derselben Weise wie die des Kaliums darstellen. Das neutrale chromsaure Natrium verbindet sich mit 10 Molekeln Wasser, ebenso wie das Glaubersalz, mit dem es auch isomorph ist. Ueber 30° scheidet es sich aus seinen Lösungen wasserfrei aus. Die Zusammensetzung der Krystalle des doppeltchromsauren Natriums ist $Na^2Cr^2O^72H^2O$. Die **Ammoniumsalze der Chromsäure** entstehen beim Sättigen der Säure mit Ammoniak. Wenn man einen Theil Chromsäure mit Ammoniak sättigt und dann den gleichen Theil der Säure zusetzt, so scheidet sich beim Eindampfen unter dem Rezipienten der Luftpumpe das saure Ammoniumchromat aus. Sowol dieses als auch das neutrale Ammoniumchromat hinterlässt beim Glühen Chromoxyd. Das Kalium-Ammoniumchromat KNH^4CrO^4, das in gelben Nadeln aus einer Lösung von Kaliumbichromat in Ammoniak erhalten wird, geht nicht nur beim Erhitzen, sondern allmählich auch bei gewöhnlicher Temperatur unter Ausscheidung von Ammoniak in das Kaliumbichromat über — was auf die geringe Energie des Anhydrides CrO^3 und seine Fähigkeit zur Bildung von beständigen doppeltchromsauren Salzen hinweist. Die chromsauren Salze des Magnesiums und des Strontiums sind in Wasser löslich, auch das Calciumsalz löst sich etwas, aber das Baryumchromat ist fast unlöslich. Der Isomorphiums mit der Schwefelsäure offenbart sich in der Bildung eines Doppelsalzes von chromsaurem Magnesium und Ammonium, das mit 6 Molekeln Wasser krystallisirt und mit dem entsprechenden Doppelsalz der Schwefelsäure vollkommen isomorph ist. Magnesiumchromat krystallisirt mit 7 Molekeln Wasser in grossen Krystallen. Die chromsauren Salze des Berylliums, Ceriums und Kobalts sind in Wasser unlöslich. Chromsäure löst kohlensaures Manganoxydul, aber beim Eindampfen der Lösung scheidet sich chromsaures Manganoxyd aus, das infolge der Desoxydation eines Theiles der Chromsäure entsteht. Auch Eisenoxydul wird

sauren Kalium dargestellt. In der Technik führt man es durch doppelte Umsetzungen mit Salzen des Bleis, Baryums und Zinks in gelbe Farben über. Diese Farben scheiden sich als unlösliche Niederschläge beim Vermischen von Salzlösungen der genannten Metalle mit doppelt chromsaurem Kalium aus, z. B.: $2BaCl^2 + K^2Cr^2O^7 + H^2O = 2BaCrO^4 + 2KCl + 2HCl$. Die Gleichung weist schon darauf hin, dass die Niederschläge in schwachen Säuren unlöslich sind, doch ist die Fällung hierbei nicht vollständig (wie aus neutralen Lösungen, wenn Soda zugesetzt wird). Chromsaures Baryum und chromsaures Zink sind citronengelb, während chromsaures Blei eine noch intensivere, in Orange verschiedener Nüancen übergehende Farbe zeigt. Chromsaures Silber Ag^2CrO^4 fällt als ein rothbrauner Niederschlag aus.

Das **neutrale oder gelbe chromsaure Kalium** K^2CrO^4 (Kaliumchromat) entsteht beim Vermischen des doppeltchromsauren Kaliums mit Kalilauge oder mit Pottasche (wobei CO^2 entwickelt wird). Das spezifische Gewicht desselben (2,7) ist fast dasselbe wie das des rothen Salzes. In Wasser löst sich das neutrale Kaliumsalz unter Aufnahme von Wärme zu einer gelben Lösung. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich ein Theil des Salzes in 1,75 Theilen Wasser. Beim Vermischen mit Säuren, selbst mit so schwachen, wie Essigsäure geht das gelbe Salz in das rothe über; durch Vermischen dieses letzteren mit überschüssiger Salpetersäure erhielt Graham das trichromsaure Kalium $K^2Cr^3O^{10} = K^2CrO^4 2CrO^3$.

Zur Darstellung des **Chromsäureanhydrides** lässt man eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung von doppelt chromsaurem Kalium in dünnem Strahle in das gleiche Volum reiner Schwefelsäure einfliessen [4]), wobei natürlich Erwärmung stattfindet. Bei

---

von der Chromsäure oxydirt, während Eisenoxyd gelöst wird. Es muss bemerkt werden, dass die chromsauren Salze noch nicht genügend untersucht sind.

Zu den in der Färberei am meisten benutzten Chromsalzen gehört das in Wasser unlösliche gelbe Bleichromat $PbCrO^4$ (chromsaures Blei, vergl. Seite 809). Dieses neutrale Salz geht beim Zusammenschmelzen mit Salpeter leicht in das basische Salz $PbCrO^4PbO$ über, das nach dem raschen Auswaschen der Schmelze als ein krystallinisches rothes Pulver erscheint. In geringer Menge und unrein erhält man das basische Bleichromat auch beim Behandeln des neutralen Bleichromats mit einer Kaliumchromat-Lösung, namentlich beim Kochen; hierbei lassen sich je nach der Behandlung aus ein und denselben Materialien die verschiedensten Farbentöne erhalten, von reinem Gelb durch verschiedene Nüancen Orange bis zum Zinnoberroth. Der hierbei stattfindenden (unvollständigen) Zersetzung entspricht die Gleichung: $2PbCrO^4 + K^2CrO^4 = PbCrO^4PbO + K^2Cr^2O^7$; das entstehende Kaliumbichromat geht in Lösung.

4) Die Schwefelsäure darf keine niederen Stickstoffoxyde enthalten, da diese CrO^3 zu Cr^2O^3 reduziren würden. Bei starkem Erhitzen der Lösung eines chromsauren Salzes mit überschüssiger Säure, z. B. Schwefel- oder Salzsäure scheidet sich Sauerstoff oder Chlor aus und in der Lösung bildet sich ein Chromoxydsalz. Unter diesen Bedingungen lässt sich also die Chromsäure aus ihren Salzen nicht darstellen, doch sie entsteht nach verschiedenen anderen Methoden. Eine der ersten

langsamem Abkühlen scheidet sich dann das Chromsäureanhydrid in langen, rothen Krystallnadeln ab, deren Länge zuweilen mehrere Centimeter erreicht. Um die Krystalle von der Mutterlauge zu trennen breitet man sie auf einer porösen Thonmasse, z. B. auf Ziegeln aus, da weder Filtriren, noch Auswaschen angewandt werden kann, denn Papier reduzirt das Chromsäureanhydrid und in Wasser löst es sich. Von Wichtigkeit ist es in Betracht zu ziehen, dass bei der Zersetzung von Chromverbindungen nicht das Chromsäurehydrat, sondern immer das Anhydrid CrO^3 erhalten wird. Es ist überhaupt weder das entsprechende Hydrat CrO^4H^2 noch irgend ein anderes bekannt. Dennoch muss aber angenommen werden, dass die Chromsäure zweibasisch ist, da sie Salze bildet, die mit den Salzen der zweibasischen Schwefelsäure isomorph oder vollkommen analog sind. Ferner bildet das Chromsäureanhydrid (beim Erwärmen mit NaCl und H^2SO^4) das zwei Chloratome enthaltende flüchtige Chloranhydrid CrO^2Cl^2, wie dies von einer zweibasischen Säure a priori zu erwarten ist [5]). Das Chromsäureanhydrid ist eine rothe

Methoden, mittelst deren die Darstellung der Chromsäure gelang, beruht auf der Umwandlung von chromsauren Salzen in das flüchtige Chromhexafluorid CrF^6. Diese von Unverdorben entdeckte Verbindung kann durch Einwirken von rauchender Schwefelsäure auf ein trocknes Gemisch von Bleichromat mit Flussspath in einer Platinretorte erhalten werden: $PbCrO^4 + 3CaF^2 + 4H^2SO^4 = PbSO^4 + 3CaSO^4 + 4H^2O + CrF^6$.

Zur Reaktion muss eben rauchende Schwefelsäure und zwar in grossem Ueberschusse angewandt werden, weil das entstehende Chromhexafluorid sehr leicht durch Wasser zersetzt wird. Dasselbe ist sehr flüchtig und bildet sehr ätzende, giftige Dämpfe, welche sich beim Abkühlen in einem trocknen Platingefässe zu einer rothen, äusserst flüchtigen und an der Luft stark rauchenden Flüssigkeit verdichten. Beim Einleiten in Wasser zersetzen sich die Dämpfe des Chromhexafluorids zu Fluorwasserstoff und Chromsäure: $CrF^6 + 3H^2O = CrO^3 + 6HF$. Wenn zu dieser Zersetzung nur wenig Wasser genommen wird, so verflüchtigt sich der Fluorwasserstoff und die Chromsäure scheidet sich direkt wasserfrei in Krystallen aus. Derselben Zersetzung unterliegt auch das Chloranhydrid der Chromsäure CrO^2Cl^2 (vergl. weiter unten). Beim Behandeln von in Wasser unlöslichem Baryumchromat mit der äquivalenten Menge von Schwefelsäure erhält man die Chromsäure in Lösung und im Niederschlage Baryumsulfat. Wird nun die Lösung vorsichtig eingedampft, so scheiden sich Chromsäureanhydrid-Krystalle aus. Eine sehr bequeme Methode zur leichten Darstellung von Chromsäureanhydrid ist von Fritzsche beschrieben worden. Dieselbe beruht auf dem Verhalten der Chromsäure zu Schwefelsäure. Konzentrirte Schwefelsäure löst bei gewöhnlicher Temperatur sowol Chromsäureanhydrid, als auch chromsaures Kalium. Wenn aber eine solche Lösung mit etwas Wasser versetzt wird, so scheidet sich das Chromsäureanhydrid aus; jedoch löst es sich von Neuem, wenn mehr Wasser zugesetzt wird. Die Ausscheidung des Chromsäureanhydrides ist fast vollständig, wenn die Lösung auf 1 Molekel Schwefelsäure 2 Molekeln Wasser enthält. Auf diesem Verhalten beruhen verschiedene Darstellungsmethoden des Chromsäureanhydrids.

5) Die von Berzelius entdeckte merkwürdige Reaktion zwischen Chromsäure und Kochsalz in Gegenwart von Schwefelsäure ist von Rose ausführlich untersucht worden. Wenn man die in Stücke zerschlagene Schmelze eines Gemisches aus 10 Theilen Kochsalz mit 12 Theilen Kaliumbichromat in einer Retorte mit 20 Thei-

krystallinische Substanz, welche beim Erhitzen eine schwarze Masse bildet, bei 190° schmilzt, über 250° Sauerstoff ausscheidet und in CrO^2 übergeht [6]) und bei noch stärkerem Erhitzen Chrom-

len rauchender Schwefelsäure übergiesst, so tritt eine stürmische Reaktion ein, bei der sich braune Dämpfe von **Chromylchlorid** (des Chloranhydrids der Chromsäure) CrO^2Cl^2 entwickeln, entsprechend der Gleichung: $CrO^3 + 2NaCl + H^2SO^4 = Na^2SO^4 + H^2O + CrO^2Cl^2$. Um das entstehende Wasser zurückzuhalten ist ein Ueberschuss an Schwefelsäure erforderlich. Das Chromylchlorid entsteht immer beim Erhitzen von Metallchloriden mit Chromsäure oder deren Salzen in Gegenwart von Schwefelsäure. Die Entstehung desselben ist leicht an der braunen Farbe seiner Dämpfe zu erkennen. Beim Verdichten dieser Dämpfe in einer trocknen Vorlage erhält man eine bei 118° siedende Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 1,9. Die Dampfdichte des Chromylchlorids beträgt im Verhältniss zu Wasserstoff 79, entspricht also der Formel CrO^2Cl^2. Beim Erhitzen zersetzt es sich zu Chromoxyd, Sauerstoff und Chlor: $2CrO^2Cl^2 = Cr^2O^3 + 2Cl^2 + O$, so dass es gleichzeitig stark oxydirend und chlorirend einwirken kann. Man benutzt dieses Verhalten des Chromylchlorids bei der Untersuchung vieler Substanzen, besonders organischer. In Wasser sinkt das Chromylchlorid zunächst unter, zersetzt sich aber dann analog allen Chloranhydriden in Salz- und Chromsäure: $CrO^2Cl^2 + H^2O = CrO^3 + 2HCl$. Brennbare Stoffe werden vom Chromylchlorid entzündet, in dieser Weise wirkt es z. B. auf: Phosphor, Schwefel, Terpentinöl, Ammoniak, Wasserstoff und and. Die Feuchtigkeit der Luft zieht das Chromylchlorid mit grosser Energie an, infolge dessen es in zugeschmolzenen Gefässen aufbewahrt werden muss. Es löst Jod und Chlor; mit letzterem bildet es eine feste Verbindung, was möglicher Weise auf die Fähigkeit des Chroms zur Bildung der höheren Oxydationsstufe hinweist. Sehr bemerkenswerth ist die grosse Analogie in den physikalischen Eigenschaften von CrO^2Cl^2 und SO^2Cl^2, da SO^3 ein gasförmiger Körper ist, während das entsprechende Oxyd CrO^3 einen festen nicht flüchtigen Körper darstellt. Es lässt sich daher annehmen, dass das Chromdioxyd (vergl. die nächstfolgende Anmerk.) eine polymere Modifikation des Körpers von der Zusammensetzung CrO^3 darstellt.

Wenn ein Gemisch von 3 Theilen Kaliumbichromat mit 4 Theilen konzentrirter Salzsäure und einer geringen Menge Wasser schwach erwärmt wird, so löst es sich, ohne dass eine Entwickelung von Chlor eintritt, und beim Abkühlen der Lösung scheiden sich die an der Luft sehr beständigen rothen Prismen des sogen. **Péligot'schen** Salzes von der Zusammensetzung $KClCrO^3$ aus. Der Bildung dieses Salzes entspricht die Gleichung: $K^2Cr^2O^7 + 2HCl = 2KClCrO^3 + H^2O$. Dasselbe stellt offenbar das erste Chloranhydrid der Chromsäure $HCrO^3Cl$ dar, in welchem der Wasserstoff durch Kalium ersetzt ist. Wasser zersetzt das Péligot'sche Salz und die Lösung scheidet beim Eindampfen Kaliumbichromat und Salzsäure aus. Es ist dies ein neues Beispiel der so häufig eintretenden umgekehrten Reaktionen. Mit Schwefelsäure bildet das Péligot'sche Salz Chromylchlorid, was sowie die von Geuther ausgeführte Darstellung des Salzes aus Kaliumchromat und Chromylchlorid zur Annahme zwingt, dass dasselbe eine Verbindung der beiden zuletzt genannten Körper ist: $2KClCrO^3 = K^2CrO^4 + CrO^2Cl^2$. Zuweilen wird das Péligot'sche Salz als Kaliumbichromat betrachtet, in dem ein Sauerstoffatom durch Chlor ersetzt ist, d. h. als $K^2Cr^2O^6Cl^2$ entsprechend $K^2Cr^2O^7$. Beim Erhitzen auf 100° verliert es schon alles Chlor und geht bei weiterem Erhitzen in Chromoxyd über.

6) Dieselbe intermediäre Oxydationsstufe — das Chromdioxyd CrO^2 kann man auch beim Vermischen der Lösungen von Chromoxydsalzen mit chromsauren Salzen erhalten. Der hierbei entstehende braune Niederschlag enthält die Verbindung $Cr^2O^3CrO^3$, die aus äquivalenten Mengen von Chromoxyd und Chromsäureanhydrid besteht. Ein Theil der Chromsäure bleibt wahrscheinlich in Lösung. Die Reaktion ist deutlicher, wenn man die Chromsäure selbst oder ein doppeltchromsaures Salz

oxyd zurücklässt. In Wasser löst sich das Chromsäureanhydrid äusserst leicht, an der Luft zieht es sogar Feuchtigkeit an, ohne jedoch, wie bereits erwähnt, mit Wasser eine bestimmte Verbindung zu bilden. Das spezifische Gewicht der Krystalle beträgt 2,7, des geschmolzenen Anhydrids 2,6. Beim Lösen von Chromsäureanhydrid in Wasser lässt sich keine Erwärmung wahrnehmen. Die Lösung besitzt vollkommen deutliche Säureeigenschaften; aus kohlensauren Salzen scheidet sie Kohlensäure aus und bildet mit den Salzen des Baryums, Bleis, Silbers und Quecksilbers unlösliche Niederschläge.

Beim Einwirken von **Wasserstoffhyperoxyd** auf eine Lösung von Chromsäure oder von doppeltchromsaurem Kalium nimmt die Flüssigkeit eine **blaue Färbung** an, die aber bald unter Sauerstoffentwickelung verschwindet. Nach Barreswill entsteht hierbei die dem Schwefelhyperoxyde entsprechende höchste Oxydationsstufe des Chroms Cr^2O^7. Dieses Chromhyperoxyd zeichnet sich durch seine leichte Löslichkeit in Aether aus und ist auch in ätherischer Lösung viel beständiger. Schüttelt man Wasserstoffhyperoxyd, dem man eine geringe Menge von Chromsäure zugesetzt, mit Aether, so geht die entstehende blaue Verbindung vollständig in den Aether über.

Mit Sauerstoffsäuren scheidet die Chromsäure Sauerstoff aus, z. B. mit Schwefelsäure: $2CrO^3 + 3H^2SO^4 = Cr^2(SO^4)^3 + O^3 + 3H^2O$. Das **Gemisch von Chromsäure** oder **chromsauren Salzen mit Schwefelsäure** ist daher ein ausgezeichnetes **Oxydationsmittel**, das in der chemischen Praxis sehr häufig und zu manchen Oxydationen auch in der Technik benutzt wird. Es werden z. B. H^2S und SO^2 durch dieses Gemisch in H^2SO^4 übergeführt. Die Chromsäure wirkt stark oxydirend, weil sie die Hälfte ihres Sauerstoffs abgeben und hierbei in das beständigere Oxyd übergehen kann: $2CrO^3 = Cr^2O^3 + O^3$. Die Chromsäure ist also schon selbst ein starkes Oxydationsmittel und wird daher an Stelle der Salpetersäure in

---

anwendet. Der braune Niederschlag von CrO^2 enthält Wasser. Dieselbe Verbindung entsteht bei unvollständiger Reduktion von Chromsäure durch verschiedene Reduktionsmittel. Chromoxyd absorbirt beim Erhitzen Sauerstoff und bildet wie es scheint gleichfalls diese Verbindung. Ferner entsteht dieselbe beim Erhitzen von salpetersaurem Chromoxyd. Beim Erhitzen scheidet die Verbindung zuerst Wasser aus und dann Sauerstoff; der Rückstand besteht aus Chromdioxyd. Die Verbindung entspricht dem Mangandioxyde: $Cr^2O^3CrO^3 = 3CrO^2$. Beim Erhitzen der Verbindung mit Kochsalz und Schwefelsäure scheidet sich nach Krüger Chlor aus, aber es bildet sich kein Chromylchlorid. Chromsäurelösungen zersetzen sich beim Einwirken des Lichtes und scheiden gleichfalls das braune Dioxyd aus. Auf der Haut und auf Geweben hinterlässt die Chromsäure braune Flecke, welche aller Wahrscheinlichkeit nach auf dieselbe Ursache zurückzuführen sind. In derselben Weise zersetzt sich endlich unter dem Einflusse des Lichtes auch eine Lösung von Chromsäure in wasserhaltigem Alkohol.

den galvanischen Batterien (als Depolarisator) angewandt, denn sie bildet bei der Oxydation des sich an der Kohle entwickelnden Wasserstoffs ein nicht flüchtiges Desoxydationsprodukt, während aus der Salpetersäure hierbei die flüchtigen niederen Stickstoffoxyde entstehen. Organische Substanzen werden durch die Chromsäure mehr oder weniger vollständig oxydirt, meistens muss jedoch diese Oxydation durch Erwärmen unterstützt werden, auch geht sie nicht in Gegenwart von Alkalien, sondern gewöhnlich nur in Gegenwart von Säuren vor sich. Beim Einwirken auf eine Lösung von Jodkalium scheidet die Chromsäure Jod aus, wobei je 3 Sauerstoffatome 6 Atome Jod frei setzen, so dass diese Reaktion zu vielen quantitativen Analysen benutzt wird, da die Menge des freigesetzten Jods mit grosser Genauigkeit bestimmt werden kann. Beim Erhitzen von Chromsäureanhydrid in trocknem Ammoniak entstehen: Chromoxyd, Wasser und Stickstoff. Wenn die Chromsäure beim Erwärmen und in Gegenwart von Säuren oxydirend einwirkt, so entsteht als ihr Desoxydationsprodukt immer ein Chromoxydsalz, CrX^3, das der Lösung eine charakteristische grüne Färbung ertheilt. Die rothe oder gelbe Lösung eines chromsauren Salzes nimmt also, wenn dieses sich desoxydirt, die grüne Farbe der Salze des Chromoxyds Cr^2O^3 an, welches Al^2O^3 und analogen Basen von der Zusammensetzung R^2O^3 sehr ähnlich ist. Diese Aehnlichkeit offenbart sich in der Unlöslichkeit des wasserfreien Chromoxyds, im gallertartigen Aussehen des Hydroxyds, in der Bildung der Chromalaune, des flüchtigen Chromchlorids u. s. w. [7]).

---

7) Da zu Oxydationen grösstentheils doppeltchromsaures Kalium im Gemisch mit Schwefelsäure angewandt wird, so erhält man gewöhnlich ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kalium und Chrom in Lösung, d. h. Chromalaun, der mit dem Aluminiumalaun isomorph ist: $K^2Cr^2O^7 + 4H^2SO^4 + 20H^2O = O^3 + K^2Cr^2(SO^4)^4\ 24H^2O$ oder $2KCr(SO^4)^2 12H^2O$. Zur Darstellung von Chromalaun löst man doppeltchromsaures Kalium in verdünnter Schwefelsäure, setzt Alkohol zu und erwärmt schwach, oder man leitet in die Lösung Schwefligsäuregas ein. Beim Versetzen der Lösung mit Alkohol macht sich ein angenehmer Geruch bemerkbar, der durch die bei der Reaktion entstehenden Oxydationsprodukte des Alkohols, die hauptsächlich aus Aldehyd C^2H^4O bestehen, bedingt wird. Wenn die Zersetzung-Temperatur nicht über 35° steigt, so erhält man eine violette Lösung von Chromalaun, bei höheren Temperaturen dagegen bildet derselbe Alaun eine grüne Lösung. Da zum Lösen des Chromalauns bei gewöhnlicher Temperatur 7 Theile Wasser erforderlich sind, so erhält man bei Anwendung einer ziemlich kozentrirten Lösung von doppeltchromsaurem Kalium (1 Theil auf 4 Theile Wasser und $1^1/_2$ Theile konzentrirter Schwefelsäure) schon eine so konzentrirte Lösung von Chromalaun, dass derselbe sich bereits beim Abkühlen der Lösung in kubischen Krystallen ausscheidet. Wenn bei der eben beschriebenen Darstellung des Chromalauns, sowie überhaupt bei der Desoxydation von Chromsäure die Flüssigkeit erwärmt wird (wobei die Reaktion natürlich rascher verläuft), und zwar genügend stark, z. B. bis zur Siedetemperatur des Wassers, oder wenn die bereits erhaltene violette Chromalaunlösung einer höheren Temperatur ausgesetzt wird, so nimmt sie eine grüne Färbung an und beim Eindampfen schei-



Die Reduktion des Chromoxyds, z. B. durch H^2SO^4 und Zn führt zur Bildung von Chromoxydul CrO und dessen Salzen CrX^2, die sich durch ihre blaue Farbe auszeichnen. Durch weitere Reduktion kann aus dem Chromoxyde und den ihm entsprechenden Verbindungen auch das **metallische Chrom** selbst dargestellt werden.

---

den sich **keine Krystalle aus**. Lässt man dagegen die **grüne Lösung** längere Zeit hindurch z. B. während mehrerer Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich aus derselben allmählich **violette Krystalle** aus. Die grüne Lösung lässt beim Eindampfen eine nicht krystallinische Masse zurück. Die violetten Krystalle des Chromalauns verlieren bei 100° ihr Wasser und nehmen eine grüne Farbe an. Es ist zu beachten, dass bei der Umwandlung der grünen Modifikation in die violette das Volum abnimmt (Lecoq de Boisbaudran, Favre). Wenn die grüne Chromalaunlösung zur Trockne verdampft und der Rückstand in einem Luftstrome auf 30° erwärmt wird, so bleiben nicht mehr als 6 Molekeln Wasser zurück. Hieraus schliessen Löwel und Schrötter, dass die grüne und violette Modifikation des Chromalauns durch verschiedene Hydratationsstufen bedingt werden, was man mit den verschiedenen Verbindungen des schwefelsauren Natriums mit Wasser und den verschiedenen Eisenoxydhydraten vergleichen kann.

Uebrigens ist hier die Frage nicht so einfach, wie wir sogleich sehen werden. Nicht allein der Chromalaun, sondern **alle Chromoxydsalze** sind gleichfalls in zwei, wenn nicht in drei **Modifikationen bekannt**. Zweifellos ist wenigstens die Existenz von zwei—den **grünen** und **violetten Modifikationen**. Die grünen Chromoxydsalze entstehen beim Erwärmen der Lösungen der violetten Salze, während letztere sich bei längerem Aufbewahren der grünen Lösungen bilden. Diese beim Erwärmen stattfindende Umwandlung der violetten Salze in die grünen weist schon allein ziemlich deutlich auf die Möglichkeit einer Erklärung der Modifikationen durch einen verschiedenen Wassergehalt hin und zwar müssen die grünen Salze weniger Wasser enthalten, als die violletten. Es existiren jedoch auch andere Erklärungen. Als eine der Thonerde analoge Base kann das Chromoxyd sowol basische, als auch saure Salze bilden. Hierauf soll nun der Unterschied zwischen den grünen und den violetten Salzen beruhen. Zur Bestätigung dieser Erklärung führt Krüger an, dass aus einer grünen Chromalaunlösung durch Alkohol ein Salz gefällt wird, welches weniger Säure enthält, als das neutrale violette Salz. Andrerseits ist durch Löwe nachgewiesen worden, dass aus den grünen Chromoxydsalzen durch entsprechende Reagentien die Säure nicht so leicht vollständig ausgeschieden werden kann, wie aus den violetten Salzen; es fällen z. B. Baryumsalze aus den Lösungen der grünen Salze nicht alle Schwefelsäure aus. Nach anderen Untersuchungen liegt die Ursache der Modifikationen der Chromoxydsalze in dem Unterschiede der in ihnen enthaltenen Base, d. h. derselbe wird durch eine Modifikation der Eigenschaften des Chromoxydes selbst bedingt. Uebrigens bezieht sich dies nur auf die Hydrate und da diese selbst nichts anderes als besondere Arten von Salzen sind, so bestätigen die an den Hydraten bis jetzt beobachteten Unterschiede nur die Allgemeinheit der Unterschiede aller Chromoxydverbindungen.

Analog den Salzen der Thonerde, zeichnen sich die Chromoxydsalze durch ihre leichte Zersetzbarkeit aus, bilden gleichfalls basische Salze, sowie Doppelsalze und reagiren sauer, da das Chromoxyd eine schwache Base ist. **Kali-** und **Natronlauge** geben in den Lösungen der violetten und grünen Chromoxydsalze einen **Niederschlag** von **Hydrat** (Chromhydroxyd), **der im Ueberschusse des Reagenzes löslich ist**. In Lösung wird jedoch das Hydrat durch so schwache Affinitäten gehalten, dass schon beim Erwärmen oder beim Verdünnen mit Wasser ein Theil des Hydrates wieder ausfällt; bein Kochen wird die Ausfällung vollständig. In alkalischer Lösung geht das Hydrat des Chromoxyds beim Einwirken von Bleihyperoxyd, Chlor und anderen Oxydationsmitteln leicht in Chromsäure über und bildet ein gelbes Salz. Wenn

Deville erhielt dasselbe durch Reduktion von Chromoxyd mit Kohle bei einer so hohen Temperatur, die zum Schmelzen von Platin genügte, bei der aber das Chrom nicht schmolz. Nach anderen Forschern zeichnet sich das Chrom durch seine stahlblaue Färbung und seine bedeutende Härte aus. Bunsen erhielt es in

Chromoxyd aus Lösungen niedergeschlagen wird, die solche Oxyde wie Magnesia oder Zinkoxyd enthalten, so verbindet es sich mit diesen Oxyden und man erhält im Niederschlage z. B. die Verbindung: $ZnOCr^2O^3$. In Gegenwart von 80 Theilen Eisenoxyd auf 100 Theile Chromoxyd kann letzteres in ätzenden Alkalien nicht mehr gelöst werden. Beim Fällen einer violetten Lösung von Chromalaun mit Ammoniak erhält man einen Niederschlag von der Zusammensetzung $Cr^2O^36H^2O$; fällt man aber das Chromoxyd aus seiner Lösung in Kalilauge durch Kochen derselben, so enthält der Niederschlag nur 4 Molekeln Wasser. Beim Zusammenschmelzen mit Borax geben Chromoxydsalze ein grünes Glas. Dieselbe Färbung ertheilt eine Beimengung von Chromoxyd auch dem gewöhnlichen Glase. Bei einem reichlichen Gehalt an Chromoxyd kann zerpulvertes Glas als grüne Farbe benutzt werden.

Zu den Hydraten des Chromoxyd's gehört das **Guignet'sche Grün**, eine der am häufigsten angewandten grünen Farben, welche die früher vielfach benutzten giftigen Farben aus arsenigsaurem Kupfer, z. B. das Schweinfurter Grün, glücklicher Weise verdrängt hat. Guignet's Grün zeichnet sich durch seinen intensiven Farbenton und seine grosse Beständigkeit aus und zwar nicht nur gegen das Licht, sondern auch gegen Reagentien; alkalische Lösungen wirken auf dasselbe nicht ein, ebenso wenig Salpetersäure, wenigstens verdünnte. Es kann bis auf 250° erhitzt werden ohne sich zu verändern. Das Guignet'sche Grün besteht aus $Cr^2O^32H^2O$ und enthält ausserdem eine geringe Menge von Alkali. Man stellt es durch Zusammenschmelzen von 3 Theilen Borsäure mit 1 Theile doppeltchromsaurem Kalium dar; hierbei entsteht zunächst unter Entwickelung von Sauerstoff eine grüne Schmelze die aus einem Gemisch von borsaurem Chromoxyd und borsaurem Kalium besteht. Wenn nun die Schmelze nach dem Erkalten zerkleinert und mit Wasser ausgezogen wird, so gehen die Borsäure und das Alkali in Lösung, während das genannte Chromoxydhydrat zurückbleibt. Nur in Rothglühhitze verliert dieses Hydrat sein Wasser und bildet wasserfreies Chromoxyd.

Beim Erhitzen verlieren die Chromoxydhydrate ihr Wasser unter Erglühen, was auch an dem gewöhnlichen Eisenoxydhydrate beobachtet wird (vergl. Kap. 22) Es ist jedoch unbekannt, ob alle Modifikationen des Chromoxyds diese Erscheinung zeigen. Wasserfreies **Chromoxyd** Cr^2O^3, das unter Erglühen entstanden ist, lässt sich nur äusserst schwierig in Säuren lösen. Wenn aber der Verlust des Wassers ohne Selbsterwärmung stattfindet (also die dazu erforderliche Energie erhalten bleibt), so resultirt in Säuren lösliches Chromoxyd. Durch Wasserstoff wird das Chromoxyd nicht reduzirt. Es lässt sich leicht in verschiedenem krystallinischen Zustande nach zahlreichen Methoden darstellen. Eine sehr bequeme Methode beruht auf der Zersetzung von chromsaurem Quecksilberoxydul oder doppeltchromsaurem Ammonium. Beim Erhitzen zersetzen sich diese Salze unter Zurücklassung von Chromoxyd, indem aus ersterem hierbei Sauerstoff und Quecksilber entweichen und aus letzterem Stickstoff und Wasser: $2Hg^2CrO^4 = Cr^2O^3 + O^5 + 4Hg$ und $(NH^4)^2Cr^2O^7 = Cr^2O^3 + 4H^2O + N^2$. Wenn genügend stark erhitzt wird, so verläuft letztere Reaktion sehr energisch und die Salzmasse erglüht von selbst. Beim Erhitzen von doppeltchromsaurem Kalium mit der gleichen Gewichtsmenge von Schwefel entstehen schwefelsaures Kalium und Chromoxyd: $K^2Cr^2O^7 + S = K^2SO^4 + Cr^2O^3$. Nach dem Auslaugen des Kaliumsalzes mit Wasser bleibt das Chromoxyd als ein hellgrünes Pulver zurück, dessen Farbe desto intensiver ist, je niedriger die Zersetzungstemperatur war. Auf diese Weise dargestelltes Chromoxyd dient als Farbe für Por-

grauen Schüppchen bei der Zersetzung einer Lösung von Cr^2Cl^6 durch den galvanischen Strom. Wöhler erhielt es in Krystallen beim Erhitzen eines Gemisches von wasserfreiem Cr^2Cl^6 mit granulirtem Zink, Natrium- und Kaliumchlorid bis zur Siedetemperatur des Zinks; letzteres entfernte er nach dem Abkühlen durch ver-

---

zellan und Email. Durch Erhitzen von Chromylchlorid CrO^2Cl^2 erhält man das wasserfreie Chromoxyd in fast schwarzen Krystallen vom spezifischen Gewicht 5,21, welche jedoch beim Zerreiben ein grünes Pulver geben. Diese metallisch glänzenden Krystalle sind so hart, dass sie sogar Glas ritzen. Die Krystallform des Chromoxyds ist dieselbe wie die des Eisenoxyds und der Thonerde, mit denen das Chromoxyd auch isomorph ist.

Unter den Verbindungen, die dem Chromoxyde entsprechen, ist die bemerkenswertheste das **Chromchlorid**, Cr^2Cl^6, welches sowol wasserfrei, als auch im wasserhaltigen Zustande bekannt ist und welches in vielen Beziehungen den Chloriden Fe^2Cl^6 und Al^2Cl^6 ähnlich ist. Das wasserfreie und das wasserhaltige Chromchlorid zeigen grosse Unterschiede: ersteres ist in Wasser unlöslich, während letzteres sich leicht löst und beim Eindampfen der Lösung als eine hygroskopische Masse erhalten wird, die beim Erwärmen mit Wasser leicht HCl ausscheidet. Zur Darstellung des wasserfreien Chromchlorids gab Wöhler die folgende Methode an: Zunächst bereitet man ein inniges Gemisch von wasserfreiem Chromoxyd mit Kohle und kohlenstoffhaltigen Substanzen, welches man dann in einem weiten, schwerschmelzbaren Glas- oder Porzellanrohre in einem Ofen für organische Elementaranalyse erhitzt, indem man gleichzeitig trocknes Chlor durchleitet (welches man zu diesem Zwecke durch einige mit Schwefelsäure gefüllte Flaschen streichen lässt). Das hierbei entstehende schwer flüchtige Chromchlorid $CrCl^3$ oder Cr^2Cl^6 setzt sich als Sublimat dicht hinter dem erhitzten Theile des Rohres an. Es bildet **violette Blättchen**, welche in einem Strome trocknen Chlorgases bei Rothglühhitze unverändert sublimiren, sich fettig anfühlen und in Wasser unlöslich sind. Wenn aber diese Blättchen fein zerrieben und längere Zeit hindurch mit Wasser gekocht werden, so geben sie allmählich eine **grüne Lösung**. Konzentrirte Schwefelsäure wirkt auf wasserfreies Chromchlorid nicht oder nur äusserst langsam ein, ebenso wie Wasser. Selbst Königswasser und auch andere Säuren zeigen keine Einwirkung; nur Alkalien üben eine schwache Einwirkung aus. Das spezifische Gewicht der Chromchloridkrystalle beträgt 2,99. Beim Zusammenschmelzen mit Soda und Salpeter bilden sie Kochsalz und doppeltchromsaures Kalium; beim Erhitzen an der Luft scheiden sie Chlor aus, unter Zurücklassung von Chromoxyd. Beim Glühen in einem Strome von Ammoniakgas entsteht, ausser Salmiak, Chromstickstoff CrN (der BN und AlN analog ist). Nach Moberg und Péligot gibt das Chromchlorid, $CrCl^3$, beim Erhitzen in Wasserstoff diesem $^1/_3$ seines Chlors ab und geht in $CrCl^2$ über, d. h. aus der dem Chromoxyde Cr^2O^3 entsprechenden Verbindung entsteht eine Verbindung, die dem **Chromoxydul**, CrO, entspricht, was der Umwandlung von $FeCl^3$ in $FeCl^2$ beim Erhitzen mit Wasserstoff ganz analog ist. Das **Chromchlorür** $CrCl^2$ erscheint in farblosen Krystallen, die sich leicht und zwar unter starker Erhitzung in Wasser zu einer blauen Flüssigkeit lösen, welche an der Luft ausserordentlich leicht Sauerstoff absorbirt und in eine Chromoxydverbindung übergeht.

Die blaue Chromchlorür-Lösung kann auch durch Einwirken von metallischem Zink auf eine grüne Lösung von wasserhaltigem Chromchlorid erhalten werden; das Zink wirkt hierbei ebenso wie der Wasserstoff, indem es der Verbindung das Chlor entzieht, nur muss es in grossem Ueberschusse angewandt werden. Beim Einwirken von Zink auf Cr^2Cl^6 scheidet sich auch Chromoxyd aus und, wenn die Lösung längere Zeit hindurch mit dem Zink in Berührung bleibt, so wird alles Chrom in Chromoxychlorid umgewandelt. Auch andere Chromoxydsalze werden durch Zink zu Chromoxydulsalzen reduzirt, was analog der Reduktion von Eisenoxyd-



dünnte Salpetersäure, welche auf das Chrom nicht einwirkt. Auch Frémy stellte krystallinisches Chrom dar, indem er auf wasserfreies Cr^2Cl^6 Natriumdämpfe einwirken liess, wozu er den in *Fig. 141* abgebildeten Apparat benutzte. Das Chromchlorid und das Natrium befanden sich in besonderen Schiffchen, in einem Por-

---

salzen durch Zink zu Oxydulsalzen ist. Die Salze des Chromoxyduls sind äusserst unbeständig und gehen, indem sie sich leicht oxydiren, in Chromoxydsalze über; überhaupt zeichnen sie sich durch ihr starkes Reduktionsvermögen aus. Aus Kupferoxydsalzen fällen sie Kupferoxydul, aus Zinnoxydulsalzen metallisches Zinn; Quecksilberoxydsalze führen sie in Oxydulsalze über und verhalten sich in derselben Weise auch zu den Salzen des Eisens. Mit chromsaurem Kalium geben sie einen Niederschlag von Chromdioxyd oder von Chromoxyd, je nach dem Mengenverhältniss der mit einander vermischten Salze: $CrO^3 + CrO = 2CrO^2$ oder $CrO^3 + 3CrO = 2Cr^2O^3$. Ammoniak bringt in der Lösung eines Chromoxydulsalzes einen himmelblauen Niederschlag hervor, während in Gegenwart von Ammoniaksalzen eine blaue Flüssigkeit entsteht, welche an der Luft infolge von Oxydation eine rothe Färbung annimmt. Hierbei bilden sich Verbindungen, welche den Kobaltiaksalzen ähnlich sind (vergl. Kap. 22). Vermischt man eine $CrCl^2$-Lösung mit einer warmen gesättigten Lösung von essigsaurem Natrium $C^2H^3NaO^2$, so scheiden sich beim Abkühlen durchsichtige rothe Krystalle von essigsaurem Chromoxydul $C^4H^6CrO^4H^2O$ aus. Dieses Salz oxydirt sich gleichfalls sehr energisch, lässt sich aber in einem mit Kohlensäuregas gefüllten Gefässe gut aufbewahren.

Das in Wasser unlösliche, wasserfreie *Chromchlorid* lässt sich durch die geringste *Beimengung* (0,004) *von Chromchlorür sehr leicht in Lösung bringen*. Diese merkwürdige Erscheinung ist zuerst von Péligot beobachtet und von Löwel auf folgende Weise erklärt worden. Das Chromchlorür kann sowol Sauerstoff, als auch Chlor absorbiren, da es der niederen Oxydationsstufe entspricht, die sich mit verschiedenen Substanzen verbindet, sodann kann es viele Chlorverbindungen zersetzen, indem es denselben Chlor entzieht; aus einer $HgCl^2$-Lösung z. B. fällt es HgCl und geht hierbei selbst in Chromchlorid über: $2CrCl^2 + 2HgCl^2 = Cr^2Cl^6 + 2HgCl$. Stellen wir uns nun vor, dass dieselbe Erscheinung auch dann stattfindet, wenn man wasserfreies Chromchlorid mit einer Lösung von Chromchlorür vermischt, so wird letzteres dem Chloride einen Theil seines Chlors entziehen und selbst in das lösliche Hydrat des Chromchlorids übergehen, wobei nun aus einem Theil des wasserfreien Chromchlorids — Chromchlorür entstehen muss; das auf diese Weise entstandene Chromchlorür wird aber wieder auf eine weitere Menge von Chromchlorid einwirken, so dass dieses zuletzt in Form seines Hydrats vollständig in Lösung gehen wird. Diese Erklärung findet eine Bestätigung in dem Verhalten anderer Metallchloride, welche ebenso wie das Chromchlorür Chlor absorbiren können; durch solche Chlorüre, zu denen z. B. Eisenchlorür $FeCl^2$ und Kupferchlorür gehören, lässt sich das unlösliche Cr^2Cl^6 gleichfalls in Lösung bringen. Auch in Gegenwart von Zink löst sich das Chromchlorid, weil es durch dieses theilweise zu Chlorür reduzirt wird. Die auf diese Weise entstehende Lösung von Chromchlorid in Wasser ist mit derjenigen, die beim Lösen von wasserhaltigem Chromoxyd in Wasser entsteht, vollkommen identisch. Beim Eindampfen der grünen Lösung erhält man eine grüne Masse, welche Wasser enthält und beim weiteren Erwärmen ein lösliches Chromoxychlorid zurücklässt; beim Glühen bildet sich dann zuerst ein unlösliches Oxychlorid und zuletzt das Chromoxyd selbst. Wasserfreies Chromchlorid wird aber beim Erhitzen einer Lösung von wasserhaltigem Chromchlorid nicht erhalten, was am meisten für die Annahme spricht, dass die grüne Chromchloridlösung salzsaures Chromoxyd ist. Die Zusammensetzung des grünen Hydrats ist bei 100° $Cr^2Cl^69H^2O$, während beim Verdunsten der Lösung Krystalle mit 12 Molekeln Was-

zellanrohre, dessen Erhitzung erst, nachdem es mit Wasserstoff angefüllt war, begonnen wurde. Das metallische Chrom trat hierbei

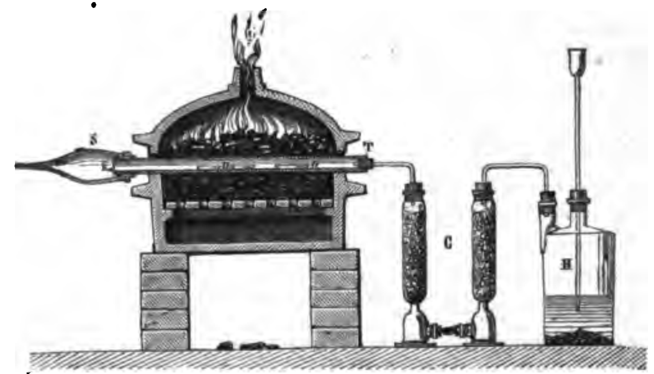


Fig. 141. Apparat zur Darstellung von metallischem Chrom durch Erhitzen eines in dem Schiffchen des Rohres T befindlichen Gemisches von Cr^2Cl^6 mit Natrium in einem Strome trocknen Chlors.

in schwarzen Würfeln auf, welche eine bedeutende Härte zeigten und der Einwirkung energischer Säuren, selbst der von Königswasser widerstanden. Hiermit stimmen jedoch die Angaben anderer

ser erhalten werden. Die bei 120° entstehende rothe Masse enthält $Cr^2O^3 4Cr^2Cl^6 24H^2O$, und ist in Wasser grösstentheils ebenso löslich, wie auch die bei 150° entstehende. Letztere enthält $Cr^2O^3 2Cr^2Cl^6 9H^2O = 3(Cr^2OCl^4 3H^2O)$, erscheint also als Chromchlorid-Hydrat, in welchem 2 Chloratome durch 1 Sauerstoffatom ersetzt sind. Wenn man jedoch das Hydrat des Chromchlorids als $Cr^2O^3 6HCl$ betrachtet, so erscheint die fragliche Substanz als $Cr^2O^3 4HCl$ in Verbindung mit Wasser H^2O. Wenn man eine Chromchlorid-Lösung mit einem Alkali, z. B. mit Aetzbaryt versetzt, so bildet sich sofort ein Niederschlag, der sich aber beim Umrühren wieder löst, weil sich eines der oben erwähnten Chromoxychloride bildet, welche als **basische Salze** betrachtet werden können. Es lässt sich also das aus dem Chromchlorid durch Einwirken von Wasser und Hitze entstehende Produkt durch folgende Formeln zum Ausdruck bringen: zuerst entsteht $Cr^2O^3 6HCl$ oder $Cr^2Cl^6 3H^2O$, dann $Cr^2O^3 4HCl H^2O$ oder $Cr^2OCl^4 3H^2O$ und zuletzt $Cr^2O^3 2HCl 2H^2O$ oder $Cr^2O^2Cl^2 3H^2O$. In allen drei Formeln kommen auf 2 Chromatome wenigstens 3 Molekeln Wasser. Die oben angeführten Körper lassen sich auch als Uebergangsverbindungen vom Chromhydroxyde zum Chloride betrachten: Chromchlorid Cr^2Cl^6, erstes Oxychlorid $Cr^2(HO)^2Cl^4$, zweites $Cr^2(HO)^4Cl^2$ und Chromoxydhydrat $Cr^2(HO)^6$; es wird also das Chlor durch Hydroxyl ersetzt.

Sehr wichtig ist es zu beachten, dass in den genannten Verbindungen, wenn sie gelöst sind, durch salpetersaures Silber nicht alles Chlor ausgeschieden wird; aus dem neutralen Salze von der Zusammensetzung $Cr^2Cl^6 9H^2O$ z. B. werden nur $^2/_3$ des Chlors ausgeschieden. Auf Grund dieses Verhaltens betrachtete Péligot dieses Salz als eine Verbindung von Chromoxychlorid mit Chlorwasserstoff: $Cr^2Cl^6 + 2H^2O = Cr^2O^2Cl^2 4HCl$, unter der Voraussetzung, dass nur das als Chlorwasserstoff vorhandene Chlor mit dem Silber reagirt, während das im Oxychlorid enthaltene Chlor an der Reaktion nicht theilnimmt, da es in dieser Verbindung ebenso wenig reaktionsfähig ist, wie im wasserfreien Chromchloride. Nach Péligot entstehen die beiden oben angeführten Oxychloride durch allmählichen Verlust zunächst von zwei und dann von weiteren zwei Molekeln Chlorwasserstoff. Eine violette Lösung von salzsaurem Chromoxyd erhielt Löwel durch Zersetzen von violettem schwefel-

Forscher nicht ganz überein. Dem nach der Methode von Wöhler und beim Einwirken des galvanischen Stromes entstehende Chrom ging diese Widerstandsfähigkeit ab. Dieser Unterschied erklärt sich wol durch Beimengungsn und die krystallinische Struktur. Wöhler bestimmte das spezifische Gewicht des Chroms zu 6,81, während andere Forscher andere Werthe angeben.

Die beiden Analogen des Chroms, **Molybdän** und **Wolfram** (oder Tungsten) finden sich in der Natur noch seltener als das Chrom und bilden im Vergleich zu CrO^3 noch weniger energische Säureoxyde RO^3. Das Wolfram findet sich in den ziemlich seltenen Mineralien: Scheelit (oder Tungstein) $CaWO^4$ und Wolframit, der aus einem isomorphen Gemisch von neutralem wolframsaurem Eisen- und Manganoxydul $(FeMn)WO^4$ besteht. Das Molybdän kommt meistens als Molybdänglanz MoS^2 vor, der seinen physikalischen Eigenschaften nach einige Aehnlichkeit mit dem Graphite zeigt, z. B. so weich wie dieser ist. Viel seltener findet es sich als Gelbbleierz $PbMoO^4$. Beide Mineralien trifft man in Urgesteinen, Graniten, Gneissen und in einigen Eisen- und Kupfererzen in Sachsen, Schweden und Finnland. Wolframerze kommen zuweilen in ziemlich bedeutenden Lagern in Urgesteinen vor, sowol in Böhmen und Sachsen, als auch in England, Amerika und im Uralgebirge. Zur Gewinnung des Molybdäns wird der gepulverte Molybdänglanz einfach geröstet, wobei SO^2 entweicht und MoO^3 zurückbleibt, das darauf meist in Ammoniak gelöst wird. Aus der auf diese Weise erhaltenen Lösung von molybdänsaurem Ammonium scheiden Säuren das wenig lösliche Molybdänsäurehydrat aus. Wolframerze werden auf verschiedene Weise verarbeitet: gewöhn-

---

saurem Chromoxyd mit Baryumchlorid. Aus dieser violetten Modifikation wird durch salpetersaures Silber alles Chlor ausgefällt, wenn aber die violette Lösung durch Kochen in die grüne übergeführt wird, so kann durch salpetersaures Silber nur ein Theil des Chlors ausgefällt werden. Diese Thatsachen müssen natürlich in Betracht gezogen werden, wenn die Frage über die Ursache der Entstehung der verschiedenen Modifikationen der Chromoxydsalze vollständig aufgeklärt werden soll. Die grüne Modifikation des Chromchlorids bildet keine Doppelsalze mit Metallchloriden, während der violetten Modifikation Doppelsalze von der Zusammensetzung Cr^2Cl^6 2RCl entsprechen, wo R ein Alkalimetall bedeutet. Dieselben entstehen wenn chromsaure Salze mit einem Ueberschuss an Salzsäure und Alkohol so lange eingedampft werden, bis die Flüssigkeit eine violette Farbe annimmt. Als wahrscheinlichstes Resultat aller Untersuchungen über die grünen und violetten Chromoxydsalze scheint mir die Annahme zu sein, dass der Unterschied dieser Modifikationen durch den schwachen basischen Charakter des Chromoxyds, seine Fähigkeit basische Salze zu bilden und die kolloidalen Eigenschaften seines Hydrates (Eigenschaften die mit einander zusammenhängen) bedingt wird, so dass man voraussetzen darf, dass die grünen Modifikationen basische Salze oder die violetten Modifikationen im dissoziirten Zustande enthalten.

Chromoxydsalze CrX^3 bilden mit Zinn bei niedrigen Temperaturen CrO^2 und SnX^2, beim Erwärmen reduzirt dagegen CrX^2 aus Zinnoxydulsalzen SnX^2 metallisches Zinn. Die Reaktion gehört also zu den umkehrbaren (Beketow).



lich erhitzt man das zerpulverte Erz mit Salz- und Salpetersäure und giesst die entstehende Lösung (von Salzen des Mn und Fe) so lange ab, bis die schwarz-braune Farbe des Erzes verschwindet und die Wolframsäure als unlöslicher Rückstand im Gemisch mit Gangart zurückbleibt; sodann löst man die Wolframsäure gleichfalls in Ammoniak und fällt ihr Hydrat aus der erhaltenen Lösung von wolframsaurem Ammonium durch Säuren. Beim Erhitzen dieses Hydrats bleibt Wolframsäureanhydrid zurück. Ihrem allgemeinen Charakter nach sind die Anhydride MoO^3 und WO^3 dem Chromsäureanhydride ähnlich, — sie besitzen schwach saure Eigenschaften und bilden leicht saure Salze [8]).

---

8) Für die Wolfram- und Molybdänverbindungen wird die gleiche atomistische Zusammensetzung wie für die Verbindungen des Schwefels und Chroms aus folgenden Gründen angenommen: 1) Beide Metalle bilden je zwei Oxyde, in welchen auf eine bestimmte Menge des Metalls die Sauerstoffmengen sich wie 2 : 3 verhalten. 2) Das höhere Oxyd derselben besitzt ebenso wie CrO^3 und SO^3 einen Säurecharakter. 3) Einige Salze des Molybdänsäureanhydrides sind mit den schwefelsauren Salzen isomorph. 4) Die spezifische Wärme des Wolframs beträgt 0,0334 und gibt durch Multiplikation mit dem Atomgewichte 6,15, also dasselbe Produkt, das auch bei den anderen Elementen erhalten wird. Beim Molybdän erhält man: $0{,}0722 \times 96 = 6{,}9$; 5) Das Wolfram bildet mit Chlor nicht nur WCl^6, WCl^5 und $WOCl^4$, sondern auch WO^2Cl^2— das Analogon von CrO^2Cl^2 und SO^2Cl^2, das einen flüchtigen Körper darstellt. Das Molybdän bildet $MoCl^2$, $MoCl^3$ (?), $MoCl^4$ (das bei 194° schmilzt, bei 268° siedet und nach Debray $MoCl^5$ enthält), $MoOCl^4$, MoO^2Cl^2 und $MoO^2(OH)Cl$. Die Existenz von WCl^6 bestätigt es am besten, dass in den Analogen des Schwefels, ebenso wie in SO^3, der Typus SX^6 zum Vorschein kommt. 6) Die sicher festgestellte Dampfdichte der Verbindungen $MoCl^4$, WCl^6, WCl^5 und $WOCl^4$ (Roscoe) lässt keinen Zweifel an der molekularen Zusammensetzung der Verbindungen des W und Mo mehr aufkommen, da die berechneten und beobachteten Werthe mit einander übereinstimmen.

Das Wolfram wird zuweilen Scheel, zu Ehren Scheele's genannt, welcher dasselbe im Jahre 1781 entdeckte, nachdem er kurz vorher 1778 das Molybdän entdeckt hatte. Die Franzosen nennen das Wolfram Tungstène und die Engländer Tungsten, wie es auch Scheele nannte, da er dasselbe aus dem Minerale Tungstein (Schwerstein) $CaWO^4$ erhalten hatte, das gegenwärtig auch den Namen Scheelit führt. Weitere Aufklärungen über die Verbindungen des Wolframs und Molybdäns brachten die Untersuchungen von Roscoe, Blomstrand und and.

Die einander in vielen Beziehungen ähnlichen Anhydride der Wolfram- und der Molybdänsäure entstehen beim Erhitzen der Ammoniaksalze dieser Säuren. **Wolframsäureanhydrid**, WO^3, ist eine gelbliche Substanz vom spezifischen Gewicht 6,2, die nur in starker Glühhitze schmilzt. Es löst sich weder in Wasser, noch in Säuren, wol aber in Lösungen ätzender und sogar kohlensaurer Alkalien, namentlich beim Erwärmen; hierbei entstehen wolframsaure Salze der Alkalimetalle. **Molybdänsäureanhydrid**, MoO^3, entsteht beim Erhitzen sowol seines Hydrats, als auch des Ammoniaksalzes; es stellt eine weisse Masse dar, die in Rothglühhitze schmilzt und beim Abkühlen zu einer gelblichen, krystallinischen Masse vom spezifischen Gewicht 3,5 erstarrt; bei stärkerem Erhitzen in offenen Gefässen oder in einem Luftstrome sublimirt es zu perlmutterglänzenden Schüppchen, so dass es auf diese Weise leicht rein zu erhalten ist. In Wasser ist es nur wenig löslich, ein Theil erfordert bis 600 Theile Wasser. Die Molybdänsäurehydrate *lösen sich in Säuren*, wodurch sie sich von den Wolframsäurehydraten unterscheiden. (Aus einer

Beim Erhitzen mit Wasserstoff werden beide Anhydride reduzirt, so dass auf diese Weise das Molybdän und Wolfram im freien Zustande erhalten werden können. Beide **Metalle** sind schwer schmelzbar. Das Molybdän ist ein graues Pulver, das in der stärksten Hitze kaum zusammensintert und das spezifische Gewicht

salpetersauren Lösung des Ammoniaksalzes ist z. B. das Hydrat H^2MoO^4 erhalten worden). Geglühtes Molybdänsäureanhydrid ist jedoch in Säuren ebenso unlöslich, wie Wolframsäureanhydrid. In ätzenden Alkalien löst sich auch das Molybdänsäureanhydrid zu molybdänsauren Salzen. Weinsäure und selbst saure weinsaure Salze lösen Molybdänsäureanhydrid beim Erwärmen. Keine der bis jetzt im vorliegenden Werke betrachteten Säuren bildet mit ein und derselben Base so verschiedenartige Salze wie MoO^3 und WO^3. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieser Salze unterliegen bedeutenden Aenderungen. Marguerite und Laurent machten die wichtige Entdeckung, dass die viel Wolframsäure enthaltenden Salze in Wasser sehr leicht löslich sind; sie schrieben dies dem Auftreten der **Wolframsäure in verschiedenen Zuständen** zu. Die gewöhnlichen wolframsauren Salze, die bei überschüssigem Alkali entstehen, reagiren alkalisch und scheiden, wenn sie mit Schwefel- oder Salzsäure versetzt werden, zuerst ein saures Salz und dann Wolframsäurehydrat aus, welches sich weder in Wasser, noch in Säuren löst. Wenn aber an Stelle von H^2SO^4 oder HCl Essig- oder Phosphorsäure angewandt wird oder wenn ein wolframsaures Salz mit einer neuen Menge von Wolframsäurehydrat gesättigt wird, was durch Kochen der Lösung eines wolframsauren Alkalisalzes mit gefällter Wolframsäure erreicht werden kann, so erhält man eine Lösung, welche beim Versetzen mit Schwefelsäure und ähnl. Säuren nicht nur bei gewöhnlicher Temperatur, sondern sogar beim Erwärmen keinen Niederschlag von Wolframsäure ausscheidet. Die Lösung enthält dann besondere wolframsaure Salze und bei überschüssiger Säure auch Wolframsäure selbst. Laurent, Riche und and. nannten diese lösliche Modifikation—**Metawolframsäure**, wie dieselbe auch noch gegenwärtig bezeichnet wird. Die wolframsauren Salze, welche mit Säuren sofort unlösliches Wolframsäurehydrat ausscheiden, besitzen die Zusammensetzung R^2WO^4 und $RHWO^4$, während diejenigen, welche lösliche Metawolframsäure geben, eine bedeutend grössere Säuremenge enthalten. Scheibler erhielt die (lösliche) Metawolframsäure durch Einwirken von Schwefelsäure auf das lösliche (meta-) tetrawolframsaure Baryum $BaO4WO^3$. Durch spätere Untersuchungen wurden ähnliche Erscheinungen auch an der Molybdänsäure entdeckt. Dass hier kolloidale Modifikationen vorliegen, unterliegt keinem Zweifel.

Die verschiedenartigen Salze der Molybdän- und der Wolframsäure sind zahlreichen Untersuchungen unterworfen worden. Die wolframsauren Salze wurden von: Marguerite, Laurent, Marignac, Riche, Scheibler, Anthon und anderen untersucht, die molybdänsauren Salze theils von denselben Forschern, hauptsächlich aber von Struve und Svanberg, Delafontaine und anderen. Als Resultat stellte es sich heraus, dass in den verschiedenen Salzen auf eine bestimmte Menge der Base von einer bis zu acht Molekeln MoO^3 und WO^3 kommen; wenn also die Zusammensetzung der Base durch RO ausgedrückt wird, so zeigen den grössten Gehalt an Base die Salze von der Zusammensetzung $ROWO^3$ oder $ROMoO^3$, d. h. Salze, welche den normalen Säuren H^2WO^4 und H^2MoO^4 entsprechen. Die Zusammensetzung der anderen Salze drücken die Formeln $RO2WO^3$, $RO3WO^3$...$RO8WO^3$ aus. Das in die Zusammensetzung vieler sauren Salze eingehende Wasser wird sehr häufig ausser Acht gelassen. Die Eigenschaften der einen verschiedenen Gehalt an Säure aufweisenden Salze zeigen grosse Unterschiede; jedoch lassen sich diese Salze durch Zusetzen von Säure oder Base sehr leicht in einander überführen. Je grösser der Säuregehalt ist, desto beständiger ist bis zu einem gewissen Grade die Lösung und auch das entstehende Salz selbst.

Das gewöhnliche **molybdänsaure Ammonium** besitzt die Zusammensetzung $(NH^4HO)^6$

8,6 besitzt. An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, aber beim Erhitzen geht es zuerst in ein braunes Oxyd über, dann in ein blaues und zuletzt in Molybdänsäureanhydrid. Säuren wirken auf das Molybdän nicht ein, d. h. ent-

---

H^2O7MoO^3 (oder nach Marignac und and. NH^4HMoO^4) und entsteht beim Eindampfen einer ammoniakalischen Lösung von Molybdänsäure. Im Laboratorium wird es zum Fällen von Phosphorsäure benutzt. Zu diesem Zwecke muss es jedoch erst gereinigt werden, was man durch Zusetzen von etwas salpetersaurem Magnesium zu seiner Lösung erreicht, da hierdurch die beigemengte Phosphorsäure ausfällt. Den Niederschlag filtrirt man ab, setzt Salpetersäure zu und dampft zur Trockne. Der Rückstand besteht dann aus reinem molybdänsaurem Ammonium, das keine Phosphorsäure enthält.

Die Phosphorsäure bildet mit dem Oxyden des Urans, Eisens, mit SnO^2, Bi^2O^3 u. s. w., welche schwache basische oder selbst saure Eigenschaften besitzen, unlösliche Verbindungen, was möglicher Weise dadurch bedingt wird, dass die Wasserstoffatome in der Phosphorsäure einen verschiedenen Charakter zeigen. Diejenigen Wasserstoffatome, die sich leicht durch NH^4, Na und ähnl. ersetzen lassen, werden aller Wahrscheinlichkeit nach leicht durch wenig energische Säurereste ersetzt, d. h. es ist anzunehmen, dass auf Kosten dieser Wasserstoffatome der Phosphorsäure und einiger schwachen Metallsäuren besondere komplizirte Verbindungen entstehen können, welche Säuren sein müssen, da sie noch durch Metalle leicht ersetzbare Wasserstoffatome enthalten. Diese Folgerung rechtfertigt die Existenz der von Debray (1868) entdeckten **Phosphormolybdänsäuren**. Wenn ein Gemisch von molybdänsaurem Ammonium mit einer Säure in eine relativ geringe Menge einer (wenn auch sauren) Lösung von Orthophosphorsäure oder deren Salz gegossen wird, (so dass auf 1 Theil Phosphorsäure wenigstens 40 Theile Molybdänsäure kommen), so scheidet sich nach Verlauf von 24 Stunden alle Phosphorsäure in Form eines gelben Niederschlages aus, der jedoch nicht mehr als 3—4 pCt P^2O^5, etwa 3 pCt NH^3, etwa 90 pCt MoO^3 und ungefähr 4 pCt Wasser enthält. Da die Bildung des Niederschlages sich deutlich beobachten lässt und die Ausscheidung vollständig ist, so wird diese Methode zur Entdeckung und Trennung der Phosphorsäure benutzt. Auf diese Weise ist das Vorhandensein von Phosphorsäure in den meisten Gesteinen nachgewiesen worden. Der Niederschlag löst sich in Ammoniak und dessen Salzen, in Alkalien und phosphorsauren Salzen, dagegen ist er in Gegenwart von molybdänsaurem Ammonium in Salpeter-, Schwefel- und Salzsäure vollkommen unlöslich. Seine Zusammensetzung scheint sich je nach den Bedingungen, unter denen er entsteht, zu ändern, aber seine Natur ergibt sich aus der ihm entsprechenden Säure. Kocht man den Niederschlag mit Königswasser, so werden die Elemente von NH^3 ausgeschieden und man erhält eine Lösung, aus welcher beim Eindampfen an der Luft die Säure in gelben Prismen krystallisirt, deren Zusammensetzung durch die Formel $P^2O^520MoO^326H^2O$ annähernd zum Ausdruck gebracht wird. Dieses ungewöhnliche Verhältniss zwischen den Bestandtheilen erklärt sich durch die oben entwickelte Betrachtungsweise. Die Molybdänsäure bildet nämlich leicht Salze von der Zusammensetzung $R^2OnMoO^3mH^2O$, welche als dem Hydrate $MoO^2(HO)^2n$ MoO^3mH^2O entsprechend angesehen werden kann. Stellt man sich nun vor, dass ein ähnliches Hydrat, indem es mit der Orthophosphorsäure in Reaktion tritt, Wasser und die Verbindung $MoO^2(HPO^4)nMoO^3mH^2O$ oder $MoO^2(H^2PO^4)^2nMoO^3mH^2O$ bildet, so gelangt man zur Zusammensetzung der Phosphormolybdänsäure. Dieselbe enthält wahrscheinlich sowol aus H^3PO^4, als auch aus H^2MoO^4 herstammenden, durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff. Die Zusammensetzung der oben angeführten krystallinischen Säure ist wahrscheinlich $H^3MoPO^79MoO^312H^2O$. Diese Säure ist in der That dreibasisch, da ihre wässrige Lösung mit Salzen von K, NH^4, Rb (nicht aber Li und Na) in sauren Lösungen *gelbe* Niederschläge von der Zusammensetzung $R^3MoPO^79MoO^3$.

wickeln mit ihm keinen Wasserstoff; konzentrirte Schwefelsäure entwickelt jedoch Schwefligsäuregas und bildet eine braune Masse, die ein niederes Molybdänoxyd enthält. Die ätzenden Alkalien wirken in Lösung auf das Molybdän nicht ein, scheiden jedoch beim

---

$3H^2O$ bildet, wo R=K oder NH^4 ist. Ausser diesen Salzen entstehen, wie auf Grund des oben Entwickelten zu erwarten ist, auch Salze von anderer Zusammensetzung. Die angeführten Salze sind nur in sauren Lösungen beständig (was natürlich durch ihren Gehalt an überschüssigen Säureoxyden bedingt wird), mit Alkalien bilden sie *farblose* phosphormolybdänsaure Salze von der Zusammensetzung: $R^3MoPO^7MoO^33H^2O$. Wenn R = K, Ag oder NH^4, so lösen sich solche Salze leicht in Wasser und krystallisiren.

Es sind folgende wolframsaure Salze bekannt: 1) Neutrale Salze, z. B. K^2WO^4; 2) Sogenannte saure Salze von der Zusammensetzung $3(K^2O)7(WO^3)6H^2O$ oder $K^6H^8(WO^4)^72H^2O$; 3) Triwolframsaure Salze, z. B. $(Na^2O)3(WO^3)3H^2O = Na^2H^4(WO^4)^3H^2O$. Diese drei Arten von Salzen sind in Wasser löslich, und bilden, wenn sie gelöst sind, mit $BaCl^2$ Niederschläge und mit Säuren unlösliches Wolframsäurehydrat, während die weiter unten angeführten Salze weder mit Säuren, noch mit Salzen von Schwermetallen Niederschläge geben, da sie sogar mit Ba und Pb lösliche Salze bilden. Sie werden gewöhnlich metawolframsaure Salze genannt; alle enthalten sie Wasser und mehr Säureelemente, als die schon angeführten Salze. 4) Tetrawolframsaure Salze, z. B. $Na^2O4WO^310H^2O$, $BaO4WO^39H^2O$ u. s. w. 5) Oktowolframsaure, z. B. $Na^2O8WO^324H^2O$. Da die metawolframsauren Salze bei 100° so viel Wasser verlieren, dass Salze von der Zusammensetzung $(H^2O)^3(WO^3)^4$, d. h. $H^6W^4O^{15}$ zurückbleiben, so wird angenommen, jedoch ohne genügende Begründung, dass in diesen Salzen eine besondere, lösliche Metawolframsäure von der Zusammensetzung $H^6W^4O^{15}$ enthalten ist. Dieses wäre wahrscheinlich, wenn in der That Salze von der Zusammensetzung $(R^2O)^3(WO^3)^4 = R^6W^4O^{15}$ existiren würden, aus denen eine lösliche Wolframsäure erhalten werden könnte, aber selbst diejenigen, welche $2Na^2O$ auf $4WO^3$ enthalten, geben bereits unlösliche Wolframsäure; ausserdem werden Metasalze schon durch eine geringe Alkalimenge in gewöhnliche übergeführt.

Als Beispiel sollen die wolframsauren Natriumsalze beschrieben werden. Das neutrale wolframsaure Natrium Na^2WO^4 entsteht beim Erwärmen von zerpulverter Wolframsäure mit einer konzentrirten Sodalösung auf 80° und krystallisirt aus der durchfiltrirten noch heissen Lösung in rhombischen Tafeln von der Zusammensetzung $Na^2WO^42H^2O$. An der Luft ist es beständig und löst sich leicht in Wasser. Beim Zusammenschmelzen mit Wolframsäure geht es in das diwolframsaure Natrium über, das sich gleichfalls in Wasser löst und aus der Lösung sich in wasserhaltigen Krystallen ausscheidet. Dasselbe Salz entsteht, wenn man zu einer Lösung der neutralen Salze vorsichtig so lange Salzsäure zusetzt, bis ein Niederschlag erscheint und die Flüssigkeit noch alkalisch reagirt. Früher schrieb man diesem Salze die Zusammensetzung $Na^2W^2O^74H^2O$ zu, während gegenwärtig behauptet wird, dass es (bei 100°) aus $Na^2W^7O^{24}16H^2O$ besteht, also dem analogen molybdänsauren Salze entspricht.

Wenn dieses Salz in einem Wasserstoffstrome bis zur Rothgluth erhitzt wird, so verliert es einen Theil seines Sauerstoffes, nimmt eine goldgelbe Farbe an, wird metallglänzend und hinterlässt bei der Behandlung mit Wasser, Kalilauge und Säure goldgelbe Blättchen und Würfel, welche die grösste Aehnlichkeit mit Gold zeigen. Diese merkwürdige von Wöhler entdeckte Verbindung besitzt nach Analysen von Malaguti die Zusammensetzung $Na^2W^3O^9$, enthält also gleichsam das Doppelsalz des wolframsauren Wolframoxyds und Natriums: $Na^2WO^4WO^2WO^3$. Leichter erhält man diese Verbindung beim Zersetzen von schmelzendem wolframsaurem Natrium durch Zinnpulver. Sie besitzt das spezifische Gewicht 6,6, leitet

Zusammenschmelzen Wasserstoff aus, was, sowie der ganze Charakter des Molybdäns, für die Säurenatur desselben sprechen. Fast dieselben Eigenschaften besitzt das Wolfram: es zeigt eine graue

---

die Elektrizität wie ein Metall und zeigt auch vollständigen Metallglanz; mit Zink und Schwefelsäure scheidet sie Wasserstoff aus und bedeckt sich in einer Kupfervitriollösung in Gegenwart von Zink mit einem Kupferüberzug, besitzt folglich trotz seiner Zusammensetzung das Aussehen und die Reaktionen von Metallen. Weder durch Säuren, noch durch Königswasser oder alkalische Lösungen wird diese Verbindung verändert, aber beim Glühen an der Luft oxydirt sie sich.

Das oben erwähnte wasserfreie diwolframsaure Salz geht, wenn es mit Wasser behandelt wird, in das wasserfreie, wenig lösliche tetrawolframsaure Salz Na^2WO^4-$3WO^3$ über; durch Erhitzen mit Wasser in einem zugeschmolzenen Rohre auf 120° wird letzteres in das leicht lösliche metawolframsaure Salz umgewandelt. Hieraus muss offenbar gefolgert werden, dass die metawolframsauren Salze wasserhaltige Verbindungen sind. Beim Kochen von wolframsaurem Natrium mit dem gelben Wolframsäurehydrate entsteht in der Lösung metawolframsaures Natrium oder wasserhaltiges tetrawolframsaures Natrium, dessen Krystalle aus $Na^2W^4O^{13}10H^2O$ bestehen. Wenn man (durch Fällen mit Säuren aus den gewöhnlichen wolframsauren Salzen erhaltenes) Wolframsäurehydrat mit wolframsaurem Natrium nach längerem Abstehen (mit oder ohne Erwärmen), wenn die Lösung mit HCl keinen Niederschlag mehr gibt, abfiltrirt und unter einer Glasglocke über Schwefelsäure verdunsten lässt (denn beim Kochen tritt Zersetzung ein), so entsteht zunächst eine sehr dicke Lösung (auf der Aluminium schwimmt), deren spezifisches Gewicht 3,0 beträgt und später scheiden sich Krystalle von **metawolframsaurem Natrium**, $Na^2W^4O^{13}10H^2O$, vom spezifischen Gewicht 3,85 aus. Die Krystalle verwittern, verlieren Wasser und bei 100° bleiben von den 10 Wassermolekeln nur 2 zurück, obgleich das Salz sich noch unverändert hält. Bei weiterem Erhitzen verliert das Salz alles Wasser und wird dann in Wasser unlöslich. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen sich 10 Theile $Na^2W^4O^{13}10H^2O$ in 1 Theil Wasser. Aus diesem Salze lassen sich auch die anderen metawolframsauren Salze leicht darstellen. Eine konzentrirte und erwärmte Lösung des Salzes scheidet z. B. mit $BaCl^2$ beim Abkühlen Krystalle von metawolframsaurem Baryum $BaW^4O^{13}9H^2O$ aus. Diese Krystalle lösen sich unverändert in salzsäurehaltigem Wasser und auch in heissem Wasser, werden aber durch kaltes Wasser zersetzt, jedoch nicht vollständig, und zwar in lösliche Metawolframsäure und neutrales wolframsaures Baryum $BaWO^4$.

Zur Aufklärung der Ursache des Unterschiedes in den Eigenschaften der wolframsauren Salze machen wir noch darauf aufmerksam, dass ein Gemisch einer Wolframsäurelösung mit einer Lösung von Kieselsäure beim Erwärmen nicht gerinnt, obgleich die Kieselsäure selbst gerinnt; dieses erklärt sich durch die Bildung der von Marignac entdeckten Siliciumwolframsäure. Die Lösung eines wolframsauren Salzes löst gallertartige Kieselerde, ebenso wie sie gallertartige Wolframsäure löst, und beim Verdunsten der Lösung scheidet sich ein krystallinisches Salz der Siliciumwolframsäure aus. Diese Lösung wird weder durch Säuren, noch durch Schwefelwasserstoff gefällt; sie entspricht einer Reihe von Salzen und Säuren. Die Salze enthalten auf 12 oder 10 Molekeln Wolframsäureanhydrid eine Molekel Kieselsäureanhydrid und 8 Atome Wasserstoff oder Metall in demselben Zustande wie in den gewöhnlichen Salzen; das krystallinische Kaliumsalz z. B. besitzt die Zusammensetzung $K^8W^{12}SiO^{42}14H^2O = 4(K^2O)12(WO^3)SiO^214H^2O$. Es sind auch saure Salze bekannt, in denen die Hälfte des Metalls durch Wasserstoff ersetzt ist. Zahlreiche ähnliche «komplexe Mineralsäuren» (Complex inorganic acids) mit Wolfram-, Molybdän- und Phosphorsäure sind von Wolcott Gibbs untersucht worden. Die komplexe Zusammensetzung (z. B. die der Phosphormolybdänsäure) weist unwillkürlich darauf hin, dass dies polymere Verbindungen sind, ebenso wie die

Eisenfarbe, ist unschmelzbar und so hart, dass es sogar Glas schneiden kann; sein spezifisches Gewicht beträgt (nach Roscoe) 19,1; es gehört also zugleich mit Uran, Platin und and. zu den schwersten Metallen [9].

Kieselerde, das Bleioxyd und and. Meiner Ansicht nach lässt sich die eintretende Polymerisation folgendermaassen erklären. Wenn ein Hydrat A (z. B. Wolframsäure) sich mit dem Hydrate B (z. B. Kieselerde oder Phosphorsäure) verbinden kann (mit oder ohne Ausscheidung von Wasser), so muss es sich infolge derselben Ursache auch polymerisiren können, d. h. A muss sich mit A verbinden, analog dem Verhalten des Aldehyds C^2H^4O oder den Cyanverbindungen, welche die Fähigkeit besitzen sich mit H^2, mit O u. s. w. zu verbinden und gleichzeitig auch der Polymerisation unterliegen können. In diesem Sinne ist die Molekel der Wolframsäure viel komplizirter, als man sie sich gewöhnlich vorstellt, was auch mit der leichten Flüchtigkeit solcher Verbindungen wie CrO^2Cl^2, MoO^2Cl^2, den Analogen des flüchtigen SO^2Cl^2 und der Schwerflüchtigkeit von CrO^3, MoO^3, den Analogen des flüchtigen SO^3 übereinstimmt. Diese Vorstellung findet auch einige Bestätigung durch die Untersuchungen von Graham über den kolloidalen Zustand der Wolframsäure, denn kolloidale Eigenschaften besitzen nur Körper von sehr komplizirter Zusammensetzung. Unterwirft man eine schwache Lösung von wolframsaurem Natrium im Gemisch mit der äquivalenten Menge von verdünnter Salzsäure der Dialyse, so gehen HCl und NaCl durch die Membran und im Dialysator bleibt eine Lösung von Wolframsäure zurück. Von 100 Theilen derselben bleiben etwa 80 Th. im Dialysator. Die erhaltene Lösung besitzt einen bitteren adstringirenden Geschmack und scheidet keine gallertartige Wolframsäure (Hydrogel) aus, weder beim Kochen, noch durch Zusatz von Säuren oder Salzen. Beim Eindampfen der Lösung zur Trockne erhält man eine glasige Masse von Wolframsäure-Hydrosol, welches sich an den Wandungen der Eindampfschale fest ansetzt, aber in Wasser wieder vollständig gelöst werden kann und auch dann noch löslich bleibt, wenn es bis auf 200° erhitzt wird. Wenn aber der Rückstand der Rothglühhitze ausgesetzt wird, so verliert er ungefähr 2,5 pCt. Wasser und wird unlöslich. Die in wenig Wasser gelöste trockne Wolframsäure bildet eine klebrige Masse, die ganz wie arabisches Gummi aussieht und als ein Repräsentant der Hydrosole kolloidaler Körper zu betrachten ist. Bei einem Gehalt von 5 pCt. Wolframsäureanhydrid besitzt die Lösung das spezifische Gewicht 1,047, von 20 pCt.—1,217, von 50 pCt.—1,80 und von 80 pCt. 3,24. Eine ebenso beständige Lösung von Molybdänsäure erhält man durch Dialyse einer mit Salzsäure vermischten konzentrirten Lösung von molybdänsaurem Natrium. Die Lösungen der Hydrosole von WO^3 und MoO^3 werden durch Vermischen mit einem Alkali sofort in die gewöhnlichen Salze der Wolfram- und Molybdänsäure übergeführt. Es erscheint wol als zweifellos, dass bei der Umwandlung der gewöhnlichen wolframsauren Salze in metawolframsaure dieselben Aenderungen eintreten wie bei der Umwandlung der Wolframsäure selbst aus dem unlöslichen Zustand in den löslichen. Hierfür spricht die von Scheibler noch vor Graham ausgeführte Darstellung einer Wolframsäurelösung aus dem metawolframsaurem Baryumsalze. Indem er auf dieses Salz mit der zur Fällung des Baryums erforderlichen Menge Schwefelsäure einwirkte, erhielt Scheibler eine Metawolframsäurelösung, welche bei 43,75 pCt. Säure das spezifische Gewicht 1,634 und bei 27,61 pCt. 1,327 zeigte, d. h. dasselbe auch von Graham angegebene spezifische Gewicht.

Die Fragen über die Aenderungen von WO^3 und MoO^3, die Polymerisation und den kolloidalen Zustand der Stoffe gehören zu solchen, deren Entscheidung das richtige Verständniss des Mechanismus vieler chemischer Reaktionen bedeutend fördern wird. Meiner Ansicht nach stehen solche Fragen im nahen Zusammenhang mit der Theorie der Bildung von Lösungen, Legirungen u. s. w. oder überhaupt von sogenannten unbestimmten Verbindungen.

9) Die Schwefelverbindungen des Wolframs und Molybdäns besitzen, wie CS^2

Unter den Analogen des Chroms, sowie unter allen bis jetzt bekannten Elementen kommt dem **Uran**, $U = 240$, das höchste Atomgewicht zu. Das höchste salzbildende Oxyd des Urans UO^3 besitzt bereits sehr schwache Säureeigenschaften, denn obgleich es auch mit den Alkalien wenig lösliche, gelbe Verbindungen bildet, welche den doppelt chromsauren Salzen vollständig entsprechen, z. B. $Na^2U^2O^7 = Na^2O2UO^3$ [10]), verbindet es sich doch meistens

---

oder SnS^2, einen Säurecharakter. Schwefelwasserstoff gibt beim Einleiten in die Lösung eines molybdänsauren Salzes keinen Niederschlag, wenn aber nach dem Einleiten Schwefelsäure zugesetzt wird, so fällt dunkelbraunes **Molybdäntrisulfid** MoS^3 aus. Beim Erhitzen ohne Luftzutritt geht dieses in Molybdändisulfid MoS^2 über, welches nicht mehr wie MoS^3 die Fähigkeit besitzt mit K^2S in Verbindung zu treten. Das Trisulfid verbindet sich mit K^2S zu dem Salze K^2MoS^4, das K^2MoO^4 entspricht. Dieses Salz löst sich in Wasser und bildet tiefrothe Krystalle, welche im reflektirten Lichte einen grünen Metallglanz zeigen. Man erhält es leicht durch Erhitzen des natürlichen Molybdänglanzes, MoS^2, mit Pottasche, Schwefel und etwas Kohle, die zur Reduktion von Sauerstoffverbindungen zugesetzt wird. Das Wolfram bildet analoge Verbindungen: R^2WS^4, wo $R = NH^4$, K, Na. Durch Säuren werden diese Verbindungen unter Ausscheidung von WS^3 resp. MoS^3 zersetzt.

10) Auf die schwachen basischen und die schwachen sauren Eigenschaften des Urantrioxyds weist Folgendes hin. 1) Lösungen von Uranoxydsalzen geben mit Alkalien gelbe Niederschläge, welche jedoch nicht aus Uranhydroxyd, sondern aus Verbindungen desselben mit Basen bestehen, z. B.: $UO^2(NO^3)^2 + 6KHO = 4KNO^3 + K^2U^2O^7$. Dieselbe Zusammensetzung besitzen auch die anderen **Alkaliverbindungen des Uranoxyds**, z. B. $(NH^4)^2U^2O^7$ (Uranoxydammon), MgU^2O^7, BaU^2O^7. Dieselben sind Analoga der doppeltchromsauren Salze. Das Uranoxydnatron $Na^2U^2O^7$ führt im Handel den Namen *Urangelb* und wird als Porzellanfarbe, sowie zum Färben von Glasflüssen benutzt, dem Glase ertheilt es eine charakteristische gelbgrüne Farbe. Weder durch Glühen, noch durch Wasser oder Säuren lässt sich dem Urangelb das Natron entziehen, so dass es als ein wahres, in Wasser unlösliches Salz erscheint, welches deutlich auf den, wenn auch schwachen, sauren Charakter des Uranoxyds hinweist. 2) Durch kohlensaure Erdalkalimetalle (z. B. $BaCO^3$) wird das Uranoxyd aus seinen Salzen ebenso gefällt, wie alle schwachen Basen, z. B. von der Zusammensetzung R^2O^3. 3) **Kohlensaure Alkalimetalle** geben in den Lösungen der Uranoxydsalze **Niederschläge**, die sich **im Ueberschusse des Reagenz lösen**, besonders leicht, wenn doppeltkohlensaure Salze angewandt werden. Es beruht dies darauf, dass 4) die Uranoxydsalze mit den Salzen der Alkalimetalle (inklusive des Ammoniums) **leicht Doppelsalze bilden**, welche oft ausgezeichnet krystallisiren, selbst wenn das entsprechende einfache Uranoxydsalz nicht krystallisationsfähig sind. Solche Doppelsalze entstehen, wenn man $K^2U^2O^7$ in Säuren unter Zusatz des entsprechenden Kaliumsalzes löst; mit HCl und KCl z. B. bildet sich das ausgezeichnet monoklin krystallisirende Salz $K^2(UO^2)Cl^4 2H^2O$, welches beim Lösen in reinem Wasser zersetzt wird. Erwähnenswerth sind ferner: die Doppelsalze mit kohlensauren Alkalien: $R^4(UO^2)(CO^3)^3$ (welche $= 2R^2CO^3 + UO^2CO^3$ sind), die essigsauren $R(UO^2)(C^2H^3O^2)^3$ z. B. das essigsaure Uranoxyd-Natrium $Na(UO^2)(C^2H^3O^2)^3$ und das Kaliumsalz $K(UO^2)(C^2H^3O^2)^3H^2O$, die schwefelsauren Salze $R^2(UO^2)(SO^4)^2\,2H^2O$ u. s. w. In den angeführten Formeln bedeutet $R = K$, Na, NH^4 und $R^2 = Mg$, Ba u. dgl. Diese *Fähigkeit zur Bildung relativ beständiger Doppelsalze weist schon auf wenig entwickelte basische Eigenschaften hin*, denn Doppelsalze werden hauptsächlich von Salzen deutlich alkalischer Metalle (welche gleichsam das basische Element des Doppelsalzes sind) und von Salzen wenig energischer Basen (dem sauren Elemente des Doppelsalzes) gebildet, was analog der Bildung saurer Salze

und am leichtesten mit Säuren HX zu fluoreszirenden, gelblich-grünen Salzen von der Zusammensetzung UO^2X^2. Hierin unterscheidet sich eben das Urantrioxyd UO^3 von dem Chromsäureanhydride CO^3, trotzdem dieses auch CrO^2Cl^2 bilden kann. Das Molybdän und Wolfram vermitteln offenbar den Uebergang vom Cr zum U. Es ist z. B. CrO^2Cl^2 eine braune Flüssigkeit, die sich unverändert verflüchtigt und die durch Wasser vollständig zersetzt wird. MoO^2Cl^2 erscheint schon als eine gelbe krystallinische Substanz, die flüchtig ist und sich analog vielen Salzen in Wasser löst (Blomstrand). WO^2Cl^2 bildet gelbe Schüppchen, auf welche Wasser und Alkalien ebenso einwirken wie auf viele Salze (z. B. auf $ZnCl^2$, Fe^2Cl^6, Al^2Cl^6, $SnCl^4$ u. s. w.) und welches vollkommen dem wenig flüchtigen Salze UO^2Cl^2 entspricht, das gleichfalls gelb gefärbt ist und sich wie alle Salze UO^2X^2 in Wasser zu einer gelben Flüssigkeit löst. (Péligot stellte es durch Einwirken von Chlor auf erhitztes Uranoxydul UO^2 dar). Die Fähigkeit des Uranoxyds UO^3 zur Bildung von UO^2X^2 äussert sich darin, dass sein Hydrat $UO^2(HO)^2$, welches durch Verlust der Säureelemente aus dem salpetersauren, kohlensaurem und ähnlichen Salzen entsteht, in Säuren leicht löslich ist und dass die niederen Oxydationsstufen des Urans beim Einwirken von Salpetersäure das leicht krystallisirende salpetersaure Uran $UO^2(NO^3)^2$ $6H^2O$ bilden, welches das gewöhnlichste der Uranpräparate ist [11]).

ist. Die Säure dieser letzteren wird in den Doppelsalzen durch das Salz einer wenig energischen Base ersetzt, welche wie das Wasser zu den intermediären Basen gehört. Daher bildet z. B. das Baryum mit den Alkalimetallen keine Doppelsalze wie das Magnesium und am leichtesten entstehen Doppelsalze in der Reihe der Alkalimetalle gerade mit dem Kalium, nicht aber mit dem Lithium. 5) Die bemerkenswertheste Eigenschaft, welche die geringe Energie des Uranoxyds als Base beweist, besteht darin, dass im Vergleich mit der Zusammensetzung anderer Salze das Uranoxyd **immer basische Salze bildet.** Den Oxyden R^2O^3 entsprechen neutrale Salze von der Zusammensetzung R^2X^6, wo $X=Cl$, NO^3 u. s. w. oder $X^2=SO^4$, CO^3 u. s. w., aber es erscheinen auch basische Salze desselben Typus', wenn $X=HO$ oder $X^2=O$. Salze aller dieser Arten bilden die Oxyde des Aluminiums, Chroms und and. Beim Uranoxyd sind nun weder Salze UX^6 (z. B. UCl^6, $U(SO^4)^3$, Alaune und dgl.), noch auch Salze $U(HO)^2X^4$ oder UOX^4 bekannt, sondern ausschliesslich Salze vom Typus $U(HO)^4X^2$ oder UO^2X^2. Da fast alle Uranoxydsalze, wenn sie aus wässriger Lösung krystallisiren, Wasser enthalten, das sie schwer ausscheiden, so kann dieses Wasser als Hydratwasser betrachtet werden. Unter dieser Voraussetzung lässt sich die Zusammensetzung vieler Uranoxydsalze ohne einen Gehalt an Krystallisationswasser ausdrücken, z. B.: $U(HO)^4K^2Cl^4$, $U(HO)^4K^2(SO^4)^2$, $U(HO)^4(C^2H^3O^2)^2$. Das essigsaure Uranoxyd-Natrium enthält jedoch kein Wasser.

11) Das **salpetersaure Uranoxyd**, $UO^2(NO^3)^2 6H^2O$, (Uranylnitrat) krystallisirt (aus sauren Lösungen) in durchsichtigen, gelblich-grünen Prismen oder (aus neutralen Lösungen) in Blättchen, welche an der Luft verwittern, sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen, das spezifische Gewicht 2,8 besitzen und beim Erhitzen unter Verlust von HNO^3 und H^2O schmelzen. Wenn das Salz selbst (Berzelius) oder dessen alkoholische Lösung (Malaguti) bis zur Ausscheidung von Stickstoffoxyden erhitzt wird, so entsteht eine Masse, welche nach dem Eindampfen mit

Das **Uran**, welches das Oxyd UO^3 und diesem entsprechende Salze, sowie das Oxydul UO^2 bildet, welchem die Salze UX^4 entsprechen, findet sich in der Natur nur selten. Der Uranglimmer oder das phosphorsaure Doppelsalz $R(UO^2)H^2P^2O^8 7H^2O$, wo $R = Cu$ oder Ca ist, Uranvitriol $U(SO^4)^2H^2O$, Samarskit und Euxenit kommen sehr selten und in geringen Mengen vor. Häufiger und in grösseren Mengen trifft man das **Uranpecherz**, das eine nicht krystallinische, erdige, braune Masse vom spezifischen Gewicht 7,2 darstellt und hauptsächlich aus dem intermediären Oxyde $U^3O^8 = UO^2 2UO^3$ besteht. Es wird zu Joachimsthal im böhmischen Erzgebirge gewonnen und dort auch zu Uranverbindungen verarbeitet.

Wasser das Hydrat $UO^2(HO)^2$ (vom spezifischen Gewicht 5,93) zurücklässt. Beim Glühen des salpetersauren Salzes erhält man dagegen ein ziegelrothes Pulver von Urantrioxyd UO^3, welches bei weiterem Glühen Sauerstoff verliert und in das olivengrüne U^3O^8 übergeht. In Anbetracht dieses Verhaltens wird die aus dem Uranpecherze erhaltene Lösung von salpetersaurem Uranoxyd folgendermaassen gereinigt: zunächst leitet man Schwefligsäuregas ein, um die in der Lösung enthaltene Arsensäure in arsenige Säure überzuführen, dann erwärmt man auf 60° und leitet Schwefelwasserstoff ein, welcher Pb, As, Sn und einige andere Metalle als Sulfide fällt, die sich weder in Wasser, noch in schwacher Salpetersäure lösen. Nach dem Abfiltriren dampft man die Flüssigkeit unter Zusatz von Salpetersäure so lange ein bis sie krystallisirt und löst dann die Krystalle in Aether. Oder man behandelt die Lösung mit Chlor zur Umwandlung des (beim Einwirken von H^2S entstandennen) Chlorürs $FeCl^2$ in Chlorid Fe^2Cl^6, fällt mit Ammoniak, wäscht den aus Fe^2O^3, UO^3 und den Verbindungen dieses letzteren (des Uranoxyds) mit Kali, Kalk und ähnlichen Basen bestehenden Niederschlag aus und behandelt ihn mit einer konzentrirten, schwach erwärmten Lösung von kohlensaurem Ammon, durch welches das Uranhydroxyd gelöst wird, das Eisenhydroxyd dagegen nicht. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich dann beim Abkühlen das ausgezeichnet krystallisirende **kohlensaure Uranoxyd-Ammonium** $UO^2(NH^4)^4(CO^3)^3$ in glänzenden, monoklinen Krystallen aus, welche schon an der Luft und besonders leicht bei 300° H^2O, CO^2 und NH^3 ausscheiden; der Rückstand besteht dann aus UO^3. In Wasser ist dies kohlensaure Doppelsalz nur wenig löslich, dagegen löst es sich leicht in kohlensaurem Ammon. Es kann offenbar zur Darstellung aller anderen Uranoxydsalze benutzt werden. Um Uransalze in reinem Zustande zu erhalten, kann man auch *vom essigsauren Uranoxyd* ausgehen, das in Wasser weniger löslicher, als das salpetersaure Salz ist, oder vom *oxalsauren* Salze, das sich sehr schwer löst und daher aus einer konzentrirten Lösung von salpetersaurem Uranoxyd beim Vermischen mit Oxalsäure direkt gefällt wird.

Das **phosphorsaure Uranoxyd**, $UHPO^6$, ist als ein orthophosphorsaures Salz zu betrachten, welches an Stelle von zwei Wasserstoffatomen der Phosphorsäure den Rest UO^2 (das Uranyl) enthält: $(UO^2)HPO^4$. Es entsteht als gallertartiger, gelber Niederschlag beim Vermischen einer Lösung von salpetersaurem Uranoxyd mit Na^2HPO^4. Der Niederschlag bildet sich auch in Gegenwart von Essigsäure, nicht aber in Gegenwart von HCl und ähnlichen Säuren. Wenn die Fällung in Gegenwart eines Ueberschusses an Ammoniaksalz ausgeführt wird, so geht in die Zusammensetzung des gallertartigen gelben Niederschlages auch Ammoniak ein: $UO^2NH^4PO^4$. In Wasser und Essigsäure ist der Niederschlag unlöslich; aus seiner Lösung in Mineralsäuren lässt sich durch Kochen mit essigsaurem Ammon die Phosphorsäure wieder vollständig ausfällen. Man benutzt dieses Verhalten zur Abscheidung der Phosphorsäure aus Lösungen, die z. B. Ca- oder Mg-Salze enthalten.

Da es viele Beimengungen enthält und zwar grösstentheils Schwefel und Arsenverbindungen des Bleis und Eisens, sowie auch Kalksalze und Silikate, so wird es zunächst zur Verjagung von As und S geröstet, dann zerkleinert, mit verdünnter Salzsäure, in der U^3O^8 unlöslich ist, ausgewaschen und zuletzt in Salpetersäure gelöst, wobei das Uran als salpetersaures Uranoxyd $UO^2(NO^3)^2$ in Lösung geht.

Es wurde lange Zeit hindurch angenommen, dass das von Klaproth im Jahre 1789 entdeckte Uranoxyd beim Einwirken von Reduktionsmitteln, (durch Erhitzen mit Kohle und dgl.) zu metallischem Uran reduzirt werde. Später stellte es sich jedoch heraus, dass hierbei das Oxyd nur in **Uranoxydul** UO^2 übergeführt wird. Dass dieses letztere Sauerstoff enthält wurde im Jahre 1841 von Péligot bewiesen [12]). Derselbe erhielt beim Erhitzen von Uranoxydul mit Kohle in einem Chlorstrome zuerst **Uranchlorid** UCl^4 und aus diesem [13]) dann durch Glühen mit Natrium das **metallische Uran**.

---

12) Das Uranoxydul oder das **Uranyl** UO^2, das in den Uranoxydsalzen UO^2X^2 enthalten ist, besitzt das Aussehen und viele Eigenschaften von Metallen. Das Uranoxyd UO^3 erscheint als Uranyloxyd $(UO^2)O$, das Hydrat $(UO^2)H^2O^2$ entspricht CaH^2O^2 und die Uranoxydsalze sind Salze dieses Uranyls. Aus dem grünen Uranoxyd $U^3O^8 = UO^2 2UO^3$ (das aus den Uranoxydsalzen durch Verlust eines Theils ihres Sauerstoffs leicht entsteht) erhält man durch Erhitzen mit Kohle oder (trocknem) Wasserstoff, sowie auch aus dem Salze $(UO^2)K^2Cl^4$ durch Erhitzen im Wasserstoffstrome [entsprechend der Gleichung: $UO^2K^2Cl^4 + H^2 = UO^2 + 2HCl + 2KCl$] eine glänzende krystallinische Substanz vom spezifischen Gewicht 10,0, welche ein metallisches Aussehen zeigt, Wasserdampf beim Erhitzen unter Wasrerstoffentwickelung zersetzt, dagegen auf HCl und H^2SO^4 nicht einwirkt und durch HNO^3 oxydirt wird. Diese Substanz wurde für ein Metall gehalten. Péligot fand aber im Jahre 1841, dass sie Sauerstoff enthält, denn er erhielt beim Glühen derselben mit Kohle in einem Chlorstrome CO und CO^2 und ausserdem aus 408 Theilen der Substanz 873 Theile eines flüchtigen Produkts, das 213 Theile Chlor enthielt. Hieraus musste gefolgert werden, dass die Substanz eine äquivalente Sauerstoffmenge enthält. Da nun 213 Theile Chlor 48 Theilen Sauerstoff entsprechen, so musste man annehmen, dass in der Substanz 408—48=360 Theile Metall mit 48 Theilen Sauerstoff und in dem erhaltenen Chloride mit 213 Theilen Chlor verbunden sind.

13) Dem Uranoxydul UO^2 als Base entspricht das **Urantetrachlorid** UCl^4, das Péligot durch Erhitzen von mit Kohle vermischten Uranoxyd in einem Strome **trocknen** Chlors erhielt: $UO^3 + 3C + 2Cl^2 = UCl^4 + 3CO$. Diese flüchtige Verbindung krystallisirt in grünen Oktaëdern, zieht energisch Feuchtigkeit an, löst sich leicht in Wasser unter bedeutender Wärmeentwickelung, scheidet sich aber aus der Lösung nicht mehr im wasserfreien Zustande aus und entwickelt beim Eindampfen HCl. Die grüne Lösung des Uranchlorids UCl^4 entsteht auch beim Einwirken von Zink und Kupfer (das hierbei in CuCl übergeht) auf eine Lösung von UO^2Cl^2, besonders in Gegenwart von HCl und Salmiak. Durch Einwirken verschiedener Reduktionsmittel, unter anderen auch organischer Stoffe und unter dem Einflusse des Lichtes werden Lösungen der Salze des Uranoxyds UO^3 in Salze des Uranoxyduls UO^2 übergeführt, während letztere, UX^4, an der Luft und beim Einwirken von Oxydationsmitteln wieder in Uranoxydsalze übergehen. Die grünen Lösungen von Uranoxydulsalzen wirken wie starke Reduktionsmittel; mit KHO und anderen Alkalien geben sie braunes Oxydulhydrat UH^4O^4, das sich leicht in Säuren, nicht

Das spezifische Gewicht des Urans beträgt 18,7; mit Säuren scheidet es Wasserstoff aus und bildet grüne Uranoxydulsalze UX^4, welche starke Reduktionsmittel darstellen [14]).

---

aber in Alkalien löst. Beim Erhitzen dieses Hydrats bildet sich kein Oxydul UO^2, da dieses, wie bereits erwähnt, Wasser zersetzt; es entsteht dagegen beim Glühen der höheren Oxydationsstufen des Urans im Wasserstoffstrome oder mit Kohle. Uranoxydul und UCl^4 lösen sich in konzentrirter Schwefelsäure und bilden grünes schwefelsaures Uranoxydul $U(SO^4)^2 2H^2O$, welches zugleich mit $UO^2(SO^4)$ beim Lösen des grünen Oxydes U^3O^8 in Schwefelsäure entsteht. Versetzt man die Lösung mit Alkohol und setzt sie der Einwirkung des Lichtes aus, so wird das Oxydsalz zu Oxydulsalz reduzirt. Durch einen Ueberschuss an Wasser wird das schwefelsaure Uranoxydul zersetzt und in das basische Salz, $UO(SO^4)2H^2O$, übergeführt, das auch unter anderen Bedingungen leicht darzustellen ist.

14) Dem Uran wurde früher, nach dem Vorgange Péligot's, ein zweimal geringeres Atomgewicht als gegenwärtig zugeschrieben, nämlich $U = 120$. Die Zusammensetzung des Oxyds U^2O^3, des Oxyduls UO und des grünen Oxyds U^3O^4 entsprach dann den gleichen Verbindungsformen des Eisens. Das Uran weist zwar mit den Elementen der Eisengruppe einige Aehnlichkeit auf, aber es besitzt auch viele unterscheidende Merkmale, welche einer Zusammenstellung mit dem Eisen wiedersprechen. Es bildet z. B. das sehr beständige Oxyd U^2O^3 ($U = 120$), nicht aber das entsprechende Chlorid U^2Cl^6 (Roscoe erhielt übrigens 1874 die den Chloriden $MoCl^5$ und WCl^5 analoge Verbindung UCl^5), denn unter den Bedingungen (Glühen von Uranoxyd mit Kohle im Chlorstrom), unter denen die Bildung dieses Chlorides zu erwarten wäre, entsteht das Chlorid UCl^2 ($U = 120$), das sich durch seine Flüchtigkeit auszeichnet, welche in diesem Grade keinem der Dichloride RCl^2 der Eisengruppe eigen ist.

Die Aenderung oder Verdoppelung des Atomgewichtes des Urans, d. h. $U=240$, wurde zum ersten Male von mir in der ersten Auflage dieses Werkes (im Jahre 1871) und in meiner Abhandlung in Liebig's Annalen (desselben Jahres) desswegen vorgenommen, weil das Uran bei dem Atomgewichte 120 in das periodische System nicht eingereiht werden konnte. In Bezug hierauf halte ich es nicht für überflüssig noch Folgendes zu bemerken: 1) Mit der Zunahme des Atomgewichts wird in den anderen Gruppen (K—Rb—Cs, Ca—Sr—Ba, Cl—Br—J) der saure Charakter der Oxyde stärker, der basische dagegen schwächer, was auch in der Gruppe Cr—Mo—W—U zu erwarten ist. Dieses Zurücktreten des Säurecharakters findet auch in Wirklichkeit in den Säureanhydriden CrO^3, MoO^3, WO^3 statt, so dass das Urantrioxyd UO^3 ein sehr schwaches Säureanhydrid sein, aber gleichzeitig auch schwache basische Eigenschaften besitzen muss. Diese Eigenschaften charakterisiren in der That das Uranoxyd, wie oben beschrieben wurde (vergl. Anm. 10). 2) Das Chrom und seine Analogen bilden ausser den Oxyden RO^3, noch niedere Oxydationsstufen: RO^2, R^2O^3;— dasselbe ist auch beim Uran der Fall, welches UO^3, UO^2 und U^2O^3 und diesen Oxyden entsprechende Verbindungen bildet. 3) Molybdän und Wolfram bilden, wenn sie aus RO^3 reduzirt werden, leicht ein intermediäres Oxyd von blauer Farbe,—dieselbe Eigenschaft besitzt auch das Uran, indem es das sogenannte grüne Oxyd bildet, welches allen vorhandenen Untersuchungen nach als $U^3O^8 = UO^2 2UO^3$, analog Mo^3O^8, zu betrachten ist. 4) Die höchste der möglichen Chlorverbindungen der Elemente dieser Gruppe RCl^6 ist entweder unbeständig (WCl^6) oder existirt überhaupt nicht (beim Cr), aber es ist wenigstens eine niedere flüchtige Chlorverbindung vorhanden, welche durch Wasser verändert wird und sich weiter zu einem nichtflüchtigen Chlorprodukt und zu Metall reduziren lässt. Das Uran bildet nun das leicht flüchtige Chlorid UCl^4, welches durch Wasser zersetzt wird. 5) Die Atomvolume: $Cr = 8$, $Mo = 8{,}6$, $W = 9{,}6$ und $U = 13$ unterliegen einer Regelmässigkeit, die auch in anderen analogen Reihen: K—Rb, Ca—Sr—Ba und and. beobachtet wird; das Atomvolum nimmt zugleich mit dem Atomgewicht zu, so dass sich hierdurch das hohe spezifische Gewicht (18,4) des Urans erklärt.

Die Uranoxydsalze werden, wenn keine organischen Substanzen zugegen sind, schon beim Einwirken des Lichtes reduzirt und verleihen beim Zusammenschmelzen dem Glase eine charakteristische gelbgrüne Färbung [15]), infolge dessen sie in der Photographie und zur Darstellung von gefärbtem Glase benutzt werden.

Bei der Vergleichung der Elemente mit so ausgeprägtem Säurecharakter wie S, Se und Te aus den unpaaren Reihen der VI-ten Gruppe mit den Elementen Cr, Mo, W und U aus den paaren Reihen derselben Gruppe ergibt sich, dass die gegenseitige Aehnlichkeit der höheren Oxydformen RO^3 sich auf die niederen nicht erstreckt und dass dieselbe in den einfachen Körpern sogar ganz verschwindet, denn zwischen S und Cr und deren Analogen lässt sich im freien Zustande keine Aehnlichkeit wahrnehmen. Mit anderen Worten bedeutet dies, dass in den kleinen Perioden, welche aus 7 Elementen wie Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl bestehen, keine näheren Analoga des Cr, Mo u. s. w. enthalten sind, so dass die richtige Stellung dieser letzteren unter den anderen Elementen nur in den grossen Perioden zu suchen ist, welche aus zwei kleinen Perioden bestehen und als deren Typus die folgende Periode dienen kann: K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br. Solche Perioden enthalten Elemente wie Ca und Zn, welche RO bilden, Sc und Ga aus der III-ten Gruppe, Ti und Ge aus der

---

6) In den der Form RO^3 entsprechenden Verbindungen des Urans herrschen, sowie beim Cr und W. die gelben Farben vor, in den niederen Formen die grünen und blauen. 7) Zimmermann bestimmte (1881) die Dampfdichte des Bromids UBr^4 und des Chlorids UCl^4 (zu 19,4 resp. 13,2) und bestätigte hierdurch die angeführten Formeln und das Atomgewicht $U = 240$. Roscoe, der die Metalle dieser Gruppe genau kannte, war der erste, der das vorgeschlagene Atomgewicht $U=240$ annahm, welches gegenwärtig nach den Untersuchungen Zimmermann's allgemein angenommen ist.

15) Durch Urangelb, $Na^2U^2O^7$, gefärbtes Glas zeichnet sich durch seinen grünlichgelben Dichroïsmus aus und wird zuweilen zu Zierrathen verwendet; es hält wie auch andere Uranoxydsalze die violetten Lichtstrahlen zurück, d. h. es zeigt ein Absorptionsspektrum, in welchem die violetten Strahlen fehlen. Die absorbirten Strahlen ändern ihren Brechungsindex und zerstreuen sich in Form von grüngelben Strahlen; daher strahlen Uranoxydverbindungen im violetten Theil des Spektrums ein grüngelbes Licht aus. sie bieten eines der besten Beispiele der Fluoreszenzerscheinungen (ein anderes sind die Lösungen von schwefelsaurem Chinin). Nach den Untersuchungen von Stokes rufen Lichtstrahlen, die durch Uranverbindungen hindurchgegangen sind, keine Fluoreszenzerscheinung mehr hervor und bewirken auch keine chemischen Umwandlungen. Durch Uranverbindungen werden also die chemisch wirkenden Strahlen zurückgehalten. Hierauf beruht die Anwendung von Uranverbindungen in der Photographie. Aus den höchst interessanten Untersuchungen von Becquerel, Balton und Morton und and. über die Phosphoreszenz von Uranverbindungen, d. h. über das durch Beleuchtung von Uransalzen hervorgerufene Lichtspektrum, geht hervor, dass die Lichtstreifen (gewöhnlich 7 zwischen C und F des Sonnenspektrums) und die sie trennenden dunkeln Streifen Verschiebungen erleiden, wenn z. B. in Doppelsalzen Ersetzungen von Elementen stattfinden. Ueber die Bildung des Uranhyperoxydes (Fairley) vergl. Kap. 20 Anm. 66.

IV-ten, V und As aus der V-ten, Cr und Se aus der VI-ten, Mn und Br aus der VII-ten, während die übrigen Elemente Fe, Co und Ni Verbindungsglieder der VIII-ten Uebergangsgruppe sind. Diese Uebergangselemente sind in den nächsten Kapiteln beschrieben, im vorliegenden soll noch das Mangan betrachtet werden.

Als ein Element der VII-ten Gruppe aus einer paaren Reihe folgt das **Mangan**, Mn = 55, direkt dem Chrom, Cr = 52, und entspricht dem Brome, Br = 80, ebenso wie das Chrom dem Selen, Se = 79. Die nächsten Analoga des Cr, Se und Br sind bekannt, die Analoga des Mangans dagegen nicht, so dass dasselbe in der VII-ten Gruppe der einzige Repräsentant einer paaren Reihe ist. Da im periodischen System der Elemente das Mangan mit dem Halogenen in eine Gruppe gebracht ist, so kann es mit diesen nur in seiner höchsten Oxydationsform, d. h. in den Salzen und Säuren, welche dieser Form entsprechen, eine Aehnlichkeit aufweisen, während die niederen Formen, sowie die einfachen Körper selbst so tief gehende Unterschiede zeigen müssen, wie sie zwischen dem Chrom oder Molybdän und dem Schwefel oder Selen bestehen.

In Wirklichkeit ist dies auch der Fall. Den Elementen der VII-ten Gruppe ist die höchste Oxydform $R^{2}O^{7}$ eigen, sowie das Hydrat HRO^{4} mit den entsprechenden Salzen, z. B. $KClO^{4}$. Im übermangansaurem Kalium $KMnO^{4}$ zeigt das Mangan in der That die grösste Analogie mit dem überchlorsauren Kalium $KClO^{4}$. Die Aehnlichkeit der Krystallformen beider Salze bewies Mitscherlich. Alle übermangansauren Salze sind in Wasser fast ebenso löslich wie die Salze der Ueberchlorsäure; durch ihre geringe Löslichkeit zeichnen sich die Silbersalze beider Säuren $AgMnO^{4}$ und $AgClO^{4}$ aus. Das spezifische Volum von $KClO^{4}$ beträgt 55 und das von $KMnO^{4}$ 58, da das spezifische Gewicht = 2,54 respektive 2,71 ist. Im freien Zustande sind beide Säuren in Wasser löslich und flüchtig, beide wirken stark oxydirend und zeigen überhaupt eine grössere Aehnlichkeit mit einander, als Chromsäure und Schwefelsäure; während die Unterschiede, die sie aufweisen, auch zwischen so nahen Analogen wie z. B. $H^{2}SO^{4}$ und $H^{2}TeO^{4}$ oder HCl und HJ auftreten. Ausserdem bildet das Mangan eine niedere Oxydationsstufe MnO^{3}, welche den Trioxyden des Schwefels und Chroms analog ist und welcher das mit $K^{2}SO^{4}$ isomorphe mangansaure Kalium $K^{2}MnO^{4}$ entspricht [16]. In den noch niedrigeren Oxydformen zeigt das Mangan mit dem Chlor schon keine Aehnlichkeit mehr und

---

16) Die Vergleichung von $KMnO^{4}$ mit $KClO^{4}$ oder von $K^{2}MnO^{4}$ mit $K^{2}SO^{4}$ weist direkt darauf hin, dass viele physikalische und chemische Eigenschaften nicht von der Qualität der einfachen Körper abhängen, sondern von den Atomformen, in welchen diese erscheinen, von der Art der Bewegung oder der Lage, in welcher sich die die Molekeln bildenden Atome befinden.

in den einfachen Körpern, d. h. im Mangan und Chlor ist jegliche Analogie verschwunden, denn Mn erscheint als ein dem Eisen ähnliches Metall, das sich mit Chlor direkt zu einem dem Chloride $MgCl^2$ analogen salzartigen Körper $MnCl^2$ verbindet [17]).

Das Mangan gehört zu den in der Natur weit verbreiteten Metallen; Eisenerze enthalten oft Verbindungen des Manganoxyduls MnO, welches dem Eisenoxydule FeO und der Magnesia MgO ähnlich ist. In vielen Mineralien ist die Magnesia oder ein ähnliches Oxyd durch Manganoxydul ersetzt. Kalk- und Magnesiaspath oder überhaupt Spathe RCO^3 enthalten eine Beimengung von Manganspath $MnCO^3$, welcher auch vereinzelt, jedoch selten vorkommt. Auch im Boden und in der Pflanzenasche findet sich gewöhnlich Mangan, aber in ganz unbedeutender Menge. Bei der Analyse von Mineralien bleibt das Mangan gewöhnlich mit dem Magnesium in Lösung, da es wie dieses in Gegenwart von Ammoniumsalzen durch die meisten Reagentien nicht gefällt wird. Die Fähigkeit des Manganoxyduls MnO in höhere Oxydationsstufen überzugehen ergibt eine leichte Methode nicht nur zu seiner Entdeckung in Gegenwart von Magnesia, sondern auch zur Trennung dieser beiden ähnlichen Basen. Aus der alkalischen Lösung eines Manganoxydulsalzes wird z. B. durch eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium Mangandioxyd gefällt: $MnCl^2 + NaClO + 2NaHO = MnO^2 + H^2O + 3NaCl$. Die Magnesia bleibt bei dieser Einwirkung unverändert, da sie keine höheren Oxydationsstufen bildet, und wenn sie auch durch das Alkali gefällt wird, so lässt sie sich leicht in Essigsäure lösen, in welcher MnO^2 unlöslich ist. Geringe Manganmengen lassen sich auch durch die grüne Färbung nachweisen, welche ätzende oder kohlensaure Alkalien beim Glühen mit Manganverbindungen an der Luft annehmen. Diese Färbung bedingt das hierbei entstehende mangansaure Kalium: $MnCl^2 + 4KHO + O^2 = K^2MnO^4 + 2KCl + 2H^2O$. Die Fähigkeit sich in Gegenwart von Alkalien zu oxydiren ist für das Mangan sehr charakteristisch. Auch in der Natur findet es sich oft in Form seiner verschiedenen höheren Oxyde. Uebrigens sind reine Manganerze nicht sehr verbreitet, obgleich Manganoxydulverbindungen fast überall vorkommen. Das wichtigste Manganerz ist das Dioxyd oder das sogen. Manganhyperoxyd, MnO^2, das in der Mineralogie Pyrolusit genannt wird. Ferner findet sich das Mangan als Oxyduloxyd $MnOMn^2O^3 = Mn^3O^4$, das dem Magneteisenstein entspricht und als Mineral unter dem Namen Hausmannit bekannt ist. Das Manganoxyd Mn^2O^3 kommt wasserfrei als Braunit und im wasserhaltigen Zustande als Manganit $Mn^2O^3H^2O$ vor. Endlich findet es sich noch

17) Wenn man die Spektren von Cl^2, Br^2 und J^2 (Seite 605) mit dem Spektrum von Mn vergleicht, so lässt sich eine gewisse Aehnlichkeit nicht übersehen, nach welcher Mn und Fe sich sowol gegenseitig, als auch Cl^2, Br^2 und J^2 nähern.



als Orletz oder kieselsaures Manganoxydul $MnSiO^3$. In Russland sind reiche Manganerze im Kaukasus, im Uralgebirge und am Dnjepr aufgefunden worden. Besonders reiche Fundorte sind der Kreis Scharopanj des Gouvernements Kutaïs (in Transkaukasien) und die Gegend am Dnjepr in der Nähe von Nikopol. Diese Manganerze werden gegenwärtig schon ins Ausland exportirt (bis zu 4 Millionen Pud).

Das Mangan bildet Oxyde von folgenden Formen:

MnO, Manganoxydul, das in vielen Beziehungen der Magnesia und dem Eisenoxydul ähnlich ist und dem die Manganoxydulsalze MnX^2 entsprechen.

Mn^2O^3, Manganoxyd, eine sehr schwache Base, welche Salze MnX^3 bildet, die den Salzen der Thonerde und des Eisenoxyds analog sind.

MnO^2, Mangandioxyd, das gewöhnlich Hyperoxyd genannt wird, — ein fast indifferentes oder eher ein schwach saures Oxyd [18]).

MnO^3, Mangansäureanhydrid, welches K^2SO^4 analoge Salze bildet.

Mn^2O^7, Uebermangansäureanhydrid, dessen Salze $KClO^4$ ähnlich sind.

Alle Manganoxyde geben beim Erwärmen mit Säuren Salze, welche der untersten Oxydationsstufe dem **Manganoxydule** MnO, also der Form MnX^2 entsprechen. Das Manganoxyd Mn^2O^3 ist eine sehr schwache Base, dennoch bildet sie mit Salzsäure eine dunkelfarbige Lösung, welche das Salz $MnCl^3$ enthält: $Mn^2O^3 + 6HCl = 3H^2O + Mn^2Cl^6$; aber schon bei schwachem Erwärmen entweicht Chlor und das Manganchlorid geht in das dem Oxydul entsprechende Manganchlorür über: $Mn^2Cl^6 = 2MnCl^2 + Cl^2$. Alle höheren Oxydationsstufen des Mangans besitzen keinen basischen Charakter, sondern **wirken in Gegenwart von Säuren wie Oxydationsmittel**, indem sie Sauerstoff ausscheiden und in Salze der untersten Oxydationsstufe des Mangans übergeben. **Manganoxydulsalze** lassen sich daher leicht darstellen: man erhält sie gewöhnlich als Rückstand bei der Ver-

18) Als Hyperoxyde sollte man nur die *höchsten* Oxyde bezeichnen, welche direkt durch doppelte Umsetzungen aus Wasserstoffhyperoxyd entstehen oder dasselbe bilden können und welche mehr Sauerstoff enthalten, als die Basen und Säuren, analog dem wie das Wasserstoffhyperoxyd mehr Sauerstoff als das Wasser enthält. (MnO^2 steht zwischen MnO und MnO^3). Als Typus der Hyperoxyde erscheint das Wasserstoffhyperoxyd H^2O^2, als Beispiele können BaO^2 und S^2O^7 (Schwefelhyperoxyd) und ähnl. dienen. Das Mangandioxyd MnO^2 ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein Salz, mangansaures Manganoxyd $Mn^2O^3MnO^3$, und besitzt als basisches Salz einer schwachen Base die Fähigkeit sowol mit Alkalien als auch mit Säuren in Verbindung zu treten. Es ist daher die allgemein angenommene Bezeichnung «Manganhyperoxyd» aufzugeben und an dessen Stelle «*Mangandioxyd*» zu setzen, wie ich dies im Weiteren auch durchgeführt habe. Auch PbO^2 ist besser Bleidioxyd als Bleihyperoxyd zu nennen.



wendung des Manganhyperoxyds zur Gewinnung von Sauerstoff und Chlor [19]).

19) Zur Darstellung von Sauerstoff erhitzt man das Mangandioxyd mit Schwefelsäure: $MnO^2 + H^2SO^4 = MnSO^4 + H^2O + O$; oder man setzt es einer starken Glühhitze aus, wobei unter Sauerstoffentwickelung das intermediäre Oxyd $Mn^3O^4 = 3MnO^2 - O^2$ entsteht, welches dann beim Erwärmen mit Schwefelsäure wieder Sauerstoff und schwefelsaures Manganoxydul bildet. Zur Gewinnung von Chlor erhitzt man das Mangandioxyd mit Salzsäure, und erhält dann im Rückstande Manganchlorür $MnCl^2$. Diese beiden Manganoxydulsalze können als Beispiele von MnO-Verbindungen dienen. Das **schwefelsaure Manganoxydul**, $MnSO^4$ (Mangansulfat) enthält gewöhnlich verschiedene Beimengungen, von denen es meist durch Krystallisation getrennt werden kann; die gewöhnlichste und in grösster Menge vorhandene Beimengung bilden aber Salze des Eisens, die sich auf diese Weise nicht entfernen lassen. Die Entfernung derselben gelingt, wenn man einen Theil der Lösung mit Soda versetzt, wobei durch doppelte Umsetzung ein Niederschlag von kohlensaurem Manganoxydul entsteht, den man nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser dem anderen Theile der Lösung des unreinen schwefelsauren Manganoxyduls zusetzt. Beim Erwärmen fällt dann mit diesem Niederschlage alles Eisen als Oxyd aus. Da nämlich das Mangandioxyd bei der Auflösung in Schwefelsäure oxydirend wirkt, so geht das Eisen schon als Oxydsalz in Lösung und da das Eisenoxyd eine sehr schwache Base ist, so wird es durch kohlensaures Calcium und andere ähnliche Salze, also auch durch kohlensaures Manganoxydul ausgefällt. Nach dem Abfiltriren des Niederschlages erhält man nun eine reine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul, welche noch höhere Oxydationstufen des Mangan enthalten kann. Dieselben geben der Lösung eine rothe Färbung und lassen sich leicht zersetzen, denn schon beim Kochen gehen sie unter Sauerstoffentwickelung in das Manganoxydulsalz über. Das schwefelsaure Manganoxydul zeichnet sich durch die Leichtigkeit aus, mit der es verschiedene Verbindungsstufen mit Wasser bildet. Wenn man die fast farblose Lösung des Salzes bei sehr niedrigen Temperaturen verdunsten und die gesättigte Lösung bis auf 0° abkühlen lässt, so scheiden sich Krystalle des schwefelsauren Manganoxyduls mit 7 Molekeln Krystallisationswasser aus, $MnSO^47H^2O$, welche mit dem schwefelsauren Kobalt und dem Eisenvitriole isomorph sind. Schon bei 10° verlieren diese Krystalle 5 pCt. Wasser und bei 15° verwittern sie vollständig unter Verlust von etwa 20 pCt. Wasser. Verdunstet man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur aber nicht über 20°, so entstehen Krystalle mit 5 Molekeln Wasser, $MnSO^45H^2O$, die mit dem Kupfervitriol isomorph sind, und zwischen 20° und 30° krystallisiren grosse durchsichtige Prismen mit 4 Molekeln Krystallisationswasser $MnSO^44H^2O$ (vergl. das Kap. Nickel). Eine siedende Lösung scheidet dieselben Krystalle zugleich mit solchen aus, die 3 Molekeln Wasser enthalten, $MnSO^43H^2O$. Beim Schmelzen dieses Salzes oder beim Kochen der Lösung mit Alkohol bilden sich Krystalle mit 2 Wassermolekeln $MnSO^42H^2O$. Durch Trocknen dieser Krystalle bei ungefähr 200° erhielt Graham das Salz mit einer Wassermolekel $MnSO^4H^2O$. Diese letzte Wassermolekel scheidet sich ebenso schwer aus wie aus den anderen schwefelsauren Salzen, welche mit dem schwefelsauren Magnesium isomorph sind. Die viel Krystallisationswasser enthaltenden $MnSO^4$-Krystalle sind rosafarbig, die wasserfreien—farblos. Aus den auf Seite 82, Anm. 24 angegebenen Daten über die Löslichkeit von $MnSO^4$ geht hervor, dass dieses Salz bei der Siedetemperatur der Lösung viel weniger löslich ist, als bei niederen Temperaturen; eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung wird daher beim Kochen trübe. Beim Erhitzen zersetzt sich das schwefelsaure Mangan analog dem schwefelsauren Magnesium, hinterlässt aber hierbei nicht Manganoxydul, sondern das intermediäre Oxyd Mn^3O^4. Mit schwefelsauren Alkalimetallen bildet es Doppelsalze. Bemerkenswerth ist es, dass es auch mit

Schon aus dem Umstande, dass die Manganoxyde beim Glühen im Wasserstoffstrome nicht bis zu metallischem Mangan reduzirt werden (während die Oxyde des Eisens hierbei metallisches Eisen bilden), sondern bis zum Oxydul MnO, lässt sich folgern, dass das Mangan eine bedeutende Affinität zum Sauerstoff besitzt. Um diesen dem Mangan zu entziehen muss man mit Kohle und Natrium bei einer sehr hohen Temperatur einwirken. Wenn man das Ge-

---

schwefelsaurem Aluminium feine, strahlige Krystalle bildet, welche analog dem Alaune zusammengesetzt sind: $MnAl^2(SO^4)^4 24H^2O$. Dieses Doppelsalz löst sich leicht in Wasser und kommt in der Natur vor.

Das **Manganchlorür**, $MnCl^2$, krystallisirt mit 4 Molekeln Wasser wie das Eisenchlorür und nicht mit 6 Mol. wie viele ähnliche Chloride, z. B. des Co, Ca, Mg. In 100 Theilen Wasser lösen sich bei 10° 38 Theile wasserfreien Manganchlorürs und bei 62° 55 Theile. Auch in Alkohol löst sich das Salz, die alkoholische Lösung brennt mit rother Flamme. Wie das Magnesiumchlorid, so bildet auch das Manganchlorür leicht Doppelsalze. Cyankalium fällt aus den Lösungen von Manganoxydulsalzen einen gelblich-grauen Niederschlag von MnC^2N^2, der sich im Ueberschusse des Reagenz löst und das dem gelben Blutlaugensalze analoge Doppelsalz $K^4MnC^6N^6$ bildet. Beim Eindampfen der Lösung dieses Doppelsalzes oxydirt sich ein Theil des Mangans und fällt aus, während das dem rothen Blutlaugensalze entsprechende Doppelsalz $K^3MnC^6N^6$ in Lösung bleibt. Durch Schwefelwasserstoff werden Manganoxydulsalze nicht gefällt, — selbst essigsaures Manganoxydul nicht—, während Schwefelammon einen sogen. fleischfarbenen Niederschlag gibt. Oxalsäure bewirkt in konzentrirten Manganoxydulsalz-Lösungen einen weissen Niederschlag, C^2MnO^4, welcher zur Darstellung des Manganoxyduls selbst benutzt wird, denn beim Erhitzen zersetzt er sich analog der Oxalsäure und hinterlässt unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Kohlenoxyd Manganoxydul. Hierbei erhält man das **Manganoxydul**, MnO, in Form eines grünen Pulvers, welches sich so leicht oxydirt, dass es sich an der Luft schon bei Berührung mit einem erhitzten Gegenstande entzündet und in das rothe intermediäre Oxyd Mn^3O^4 übergeht. Die Darstellung muss daher in einem Rohre unter Ausschluss der Luft ausgeführt werden. Alkalien geben in den Lösungen von Manganoxydulsalzen einen weissen Niederschlag von Manganoxydulhydrat MnH^2O^2, welcher an der Luft sehr schnell Sauerstoff absorbirt und in das intermediäre Oxyd oder richtiger dessen Hydrat übergeht. Das Manganoxydul entsteht auch beim Erhitzen der anderen höheren Manganoxyde im Wasserstoffstrome, sowie auch beim Erhitzen von kohlensaurem Manganoxydul. Beim Glühen in Wasserstoff erlangt das Manganoxydul eine grössere Dichte und oxydirt sich dann nicht mehr so leicht. In krystallinischem Zustande erhält man es, wenn man kohlensaures Manganoxydul oder irgend ein anderes Manganoxyd im Wasserstoffstrome glüht und gleichzeitig eine geringe Menge von trocknem Chlorwasserstoff durchleitet. Es erscheint in durchsichtigen smaragdgrünen Krystallen des regulären Systems; in Säuren sind diese Krystalle leicht loslich.

Durch Oxydation von Manganoxydul entsteht das **rothe Manganoxyd** Mn^3O^4 (Manganoxyduloxyd), welches unter allen Manganoxyden die beständigste Oxydationsstufe darstellt. Dasselbe ist nicht allein bei gewöhnlicher Temperatur beständig, denn auch bei hohen Temperaturen absorbirt es keinen Sauerstoff und scheidet auch keinen Sauerstoff aus. Alle höheren Oxydationsstufen des Mangans gehen beim Glühen unter Ausscheidung von Sauerstoff und das Manganoxydul durch Oxydation in dieses beständige Oxyd über. Selbständige Salze bildet dasselbe nicht, aber es löst sich in Schwefelsäure zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche gleichzeitig Salze des Oxyduls und des **Oxyds** Mn^2O^3 enthält. Das schwefelsaure Man-

misch eines Manganoxydes mit Kohle oder mit kohlenstoffhaltigen Substanzen der Weissglühhitze aussetzt, so erhält man das **metallische Mangan** im geschmolzenem Zustande. Auf diese Weise wurde es auch zum ersten Male von Gahn dargestellt, nachdem Pott und namentlich Scheele schon im vorigen Jahrhundert auf den Unterschied der Manganverbindungen von denen des Eisens hingewiesen hatten (früher wurden diese Verbindungen mit einander verwechselt). Zur Darstellung von matallischem Mangan wird ein Oxyd desselben, nachdem es gepulvert ist, mit Oel und Russ vermischt und das Gemisch zunächst zur Verkohlung der organischen Substanz erhitzt und dann in einem Graphittiegel stark geglüht. Das auf diese Weise erhaltene Mangan enthält jedoch meist eine bedeutende Menge Silicium und andere Beimengungen Die Angaben über sein spezifisches Ge-

---

ganoxyd bildet mit schwefelsaurem Kalium Manganalaun, das heisst Eisenalaun. in welchem das Eisenoxyd durch das isomorphe Manganoxyd ersetzt ist. Doch sowol die Lösung von Manganalaun, sowie von schwefelsaurem Manganoxyd scheidet schon bei schwachem Erwärmen und beim Wiederauflösen Sauerstoff aus, wobei schwefelsaures Manganoxydul entsteht.

Das **Mangandioxyd**, MnO^2, besitzt einen noch schwächeren basischen Charakter als das Manganoxyd; in Gegenwart von Säuren scheidet es Sauerstoff oder Halogen aus und bildet ebenso wie das Oxyd Manganoxydulsalze. Wenn man jedoch MnO^2 mit Aether übergiesst und dann unter Abkühlung Chlorwasserstoffgas einleitet, so nimmt der Aether eine grüne Färbung an, weil sich in ihm das dem Dioxyd entsprechende Chlorid $MnCl^4$ löst. Dasselbe ist übrigens höchst unbeständig und zersetzt sich sehr leicht unter Entwickelung von Chlor. Viel beständiger ist die entsprechende von Nicklès erhaltene Fluorverbindung. Jedenfalls ist in dem Mangandioxyd nicht der basische, sondern eher der saure Charakter entwickelt, welcher besonders in den eben erwähnten Verbindungen $MnCl^4$ und MnF^4 und in der Fähigkeit des Dioxyds sich mit Alkalien zu verbinden zum Vorschein kommt. Wenn die höheren Oxydationsstufen des Mangans sich in Gegenwart von Alkalien desoxydiren, so bildet sich Mangandioxyd, welches öfters Alkali enthält, in Gegenwart von Aetzkali entsteht z. B. die Verbindung K^2O5MnO^2, welche auf den schwachen Säurecharakter des Dioxyds hinweist. In Gegenwart von Natriumverbindungen bildet sich beim Erhitzen von Mangandioxyd $Na^2O12MnO^2$ (Rousseau). Ueberhaupt besitzt das Mangandioxyd den Charakter eines sehr wenig energischen intermediären Oxydes; möglicher Weise ist es eine salzartige Verbindung von $MnOMnO^3$ oder $(MnO)^3Mn^2O^7$. Diese Voraussetzung beruht aber auf keiner festen Grundlage, obgleich es z. B. bekannt ist, dass Mangandioxyd in Gegenwart eines Alkalis auch aus $MnCl^2 + KMnO^4$ entsteht.

Das Mangandioxyd kann aus Manganoxydulsalzen durch Einwirken von Oxydationsmitteln dargestellt werden. Wenn man Manganoxydulhydrat oder kohlensaures Manganoxydul mit Wasser zusammenschüttelt und dann Chlor einleitet, so entsteht kein unterchlorigsaures Mangan, wie aus den Oxyden einiger anderer Metalle, sondern Mangandioxyd: $2MnH^2O^2 + Cl^2 = MnCl^2 + MnO^2H^2O + H^2O$. Daher wird auch aus Lösungen von Manganoxydulsalzen durch ein unterchlorigsaures Salz in Gegenwart von Alkalien oder von Essigsäure Mangandioxyd-Hydrat gefällt. Auch beim Erhitzen von salpetersaurem Manganoxydul auf 200° entsteht MnO^2. Ferner entsteht dasselbe auch aus mangansauren und übermangansauren Alkalien, wenn diese in Gegenwart von wenig Säure zersetzt werden. Ueber die Umwandlung der Salze MnX^2 in höhere Oxydationsstufen des Mangans vergl. Kap. 2 Anm. 6 des vorliegenden Werkes.

wicht schwanken zwischen 6,8 und 8,0. Es ist grauweiss, besitzt einen schwachen Metallglanz und ist sehr hart, lässt sich aber feilen. An der Luft oxydirt sich das Mangan sehr schnell; es rostet, indem es sich in ein schwarzes Oxyd verwandelt. Wasser zersetzt es schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Wasserstoff; sehr rasch verläuft die Zersetzung beim Kochen [20]).

Wenn Mangandioxyd oder irgend ein anderes der niederen Manganoxyde mit einem Alkali unter Luftzutritt geglüht wird, so absorbirt das Gemisch aus der Luft Sauerstoff [21]) und geht in grünes mangansaures Kalium über: $2KHO + MnO^2 + O = K^2MnO^4 + H^2O$. Die Hitze muss bis zur Verflüchtigung des entstehenden Wassers gesteigert werden, denn sonst findet auch keine Absorption von Sauerstoff statt. Wenn man dem Gemisch, anstatt es an der Luft zu erhitzen, Berthollet'sches Salz oder Salpeter zusetzt, so erfolgt die Oxydation bedeutend schneller. Hierauf beruht die übliche Darstellungsmethode des **mangansauren Kaliums**, K^2MnO^4 (Kaliummanganat). Löst man die erhaltene Schmelze in wenig Wasser, so erhält man eine dunkelgrüne Flüssigkeit, welche beim Verdunsten unter dem Rezipienten der Luftpumpe über Schwefelsäure grüne Krystalle ausscheidet. Letztere erscheinen in denselben sechsseitigen Prismen und Pyramiden, in welchen auch das schwefelsaure Kalium krystallisirt. Wenn man diese Krystalle in vollkommen reines Wasser bringt, welches weder Sauerstoff noch Kohlensäure in Lösung hält, so lösen sie sich ohne einer Aenderung zu unterliegen. Wenn aber Säuren, sogar sehr schwache zugegen

20) Dass Beobachter, welche das Mangan nach anderen Methoden darstellten, ihm andere Eigenschaften zuschreiben, erklärt sich wahrscheinlich durch Beimengungen, welche sich beim Schmelzen in dem Mangan lösen. Sehr möglich und sogar auch sehr wahrscheinlich ist es, dass das Mangan, ausser Silicium, auch noch Kohle zu lösen, d. h. eine dem Roheisen ähnliche Verbindung mit derselben zu bilden vermag, infolge dessen auch andere Eigenschaften hervortreten. Deville erhielt metallisches Mangan, als er reines Mangandioxyd mit reiner Kohle (aus gebranntem Zucker) in einem Kalktiegel einer so starken Glühhitze aussetzte, dass es zum Schmelzen kam; das erhaltene Metall war röthlichweiss, dem Wismuth ähnlich, ebenso spröde wie dieses, jedoch sehr hart und zersetzte Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Brunner erhielt das Mangan als ein Metall vom spezifischen Gewicht 7,2, das auf Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr schwach einwirkte, an der Luft sich nicht oxydirte, sich wie Stahl poliren liess, von grauer Farbe, dem Roheisen ähnlich, sehr spröde und so hart war, dass man damit, wie mit einem Diamanten, Stahl und Glas schneiden konnte. Zur Darstellung des Mangans zersetzte Brunner Manganfluorür (das beim Einwirken von Flusssäure auf kohlensaures Manganoxydul entsteht) durch Natrium, indem er das zusammengepresste Gemisch dieser Substanzen in einem Tiegel mit Kochsalz und Flussspath überschichtete und zunächst, bis die Reaktion in Gang kam, schwach und darauf sehr stark erhitzte, um das entstehende Metall auszuschmelzen. Jedenfalls ist das Mangan ein Metall, das Wasser leichter zersetzt, als Eisen, Nickel und Kobalt.

21) Seite 178 Anm. 7.



sind, so nimmt die grüne Lösung allmählich eine rothe Färbung an und scheidet Mangandioxyd aus. Dieselbe Zersetzung erleidet das mangansaure Kalium auch beim Erhitzen mit Wasser. Verdünnt man die grüne Lösung mit einer grossen Menge ungekochten Wassers, so scheidet sich kein Mangandioxyd aus, aber die Flüssigkeit nimmt dennoch eine rothe Färbung an. Diese Farbenänderung wird durch die Umwandlung des mangansauren Kaliums in übermangansaures bedingt, da die Lösungen des ersteren eine grüne Farbe besitzen, die des letzteren dagegen eine rothe. Der unter dem Einfluss von Säuren und von viel Wasser stattfindenden Zersetzungsreaktion des mangausauren Kaliums entspricht die Gleichung: $3K^2MnO^4 + 2H^2O = 2KMnO^4 + MnO^2 + 4KHO$. Wenn wenig freie Säure vorhanden ist, so verbindet sie sich mit dem frei werdenden Alkali. Wenn dagegen eine grosse Menge von Säure zugegen ist und zugleich erwärmt wird, so zersetzt sich sowol das Mangandioxyd, als auch das übermangansaure Kalium und es entsteht ein Manganoxydulsalz. Dieselbe Zersetzung, die Säuren bewirken, findet auch beim Einwirken von schwefelsaurem Magnesium statt, da dieses Salz in vielen Fällen wie eine Säure reagirt. Wenn auf eine Lösung von mangansaurem Kalium Wasser, das aus der Luft gelösten Sauerstoff enthält, einwirkt, so addirt sich letzterer direkt zum Salze und führt es in übermangansaures Kalium über, ohne Mangandioxyd auszuscheiden: $2K^2MnO^4 + O + H^2O = 2KMnO^4 + 2KHO$. Auf diese Weise unterliegt die Lösung des mangansauren Kaliums einer sehr charakteristischen Aenderung in der Farbe, welche schon bei sehr schwachem Einwirken von Grün in Roth übergeht; dieses Salz ist daher **mineralisches Chamäleon** genannt worden [22]).

---

22) Unter dem Namen mineralisches Chamäleon war dieses Salz schon seit Langem bekannt, aber erst nach den Untersuchungen von Chevillot und Edwards, Mitscherlich und Forchhammer konnte die stattfindende Farbenänderung richtig erklärt werden. Dieselbe wird also, wie oben angegeben, durch die geringe Beständigkeit und das Zerfallen des mangansauren Salzes in eine höhere und eine niedere Manganverbindung bedingt: $3MnO^3 = Mn^2O^7 + MnO^2$. Das Mangantrioxyd (vergl. weiter unten) zersetzt sich in Wirklichkeit beim Einwirken von Wasser in dieser Weise: $3MnO^3 + H^2O = 2HMnO^4 + MnO^2$ (Franke, Thorpe und Humbly). Organische Substanzen wirken auf mangansaures Kalium desoxydirend, wobei Mangandioxyd und Aetzkali entstehen, so dass die Lösung durch Papier nicht filtrirt werden kann. In Gegenwart eines Ueberschusses an Alkali wird das Salz beständiger; beim Erhitzen in wässriger Lösung zerfällt es unter Ausscheidung von Sauerstoff.

Aus dem Vorhergehenden erklärt sich die Bildung des **übermangansauren Kaliums**, $KMnO^4$ (Kaliumhypermanganat), zu dessen Darstellung viele Methoden vorhanden sind, da dasselbe sowol in der Technik, als auch im Laboratorium gegenwärtig vielfach verwandt wird. Alle diese Methoden beruhen aber im Wesentlichen darauf, dass zunächst ein alkalisches Gemisch irgend eines Manganoxyds (selbst das aus Manganchlorür leicht darstellbare Manganhydroxydul lässt sich verwenden) in Gegenwart von Luft oder eines Oxydationsmittels (zur Beschleunigung der Reaktion be-



Das **übermangansaure Kalium**, $KMnO^4$, (Kaliumpermanganat) scheidet sich in gut ausgebildeten, langen prismatischen Krystallen von dunkelrother Farbe, mit grünem Metallglanze aus. In der Praxis wendet man öfters an Stelle des Kalis Natron oder andere Basen an, aber kein anderes übermangansaures Salz krystallisirt so ausgezeichnet, wie das Kaliumsalz, welches daher im Laboratorium auch ausschliesslich benutzt wird. Ein Theil des Salzes löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 15 Theilen Wasser. Die Lösung ist so intensiv dunkelroth, dass die Farbe selbst bei der stärksten Verdünnung mit Wasser noch leicht wahrzunehmen ist. Bemerkenswerth sind die Zersetzungen, denen das Salz in vielen Fällen unterliegt. Im festen Zustande zersetzt sich das übermangansaure Kalium beim Erhitzen unter Entwickelung von Sauerstoff und Zurücklassung von rothem Manganoxyd und Aetzkali. Die Lösung des Salzes nimmt beim Versetzen mit einem Ueberschuss der käuflichen, unreinen Alkalien gewöhnlich eine grüne Farbe an, da mangansaures Alkali entsteht, wobei der Sauerstoff theilweise an die dem Alkali beigemengten organischen Stoffe übergeht. Mit vollkommen reiner Kali- oder Natronlauge kann dagegen die Lösung gekocht und sogar eingedampft werden, ohne dass die Farbenänderung eintritt. Zahlreiche Substanzen reduziren das übermangansaure Kalium zu Mangandioxyd; in dieser Weise wirken viele (jedoch bei weitem nicht alle) organische Substanzen ein, welche sich hierbei auf Kosten des Sauerstoffs des übermangansauren Salzes oxydiren. Eine Lösung von Zucker z. B. zersetzt schon in der Kälte die Lösung des übermangansaurem Kaliums. Wenn wenig Zucker und ein Ueberschuss an Alkali vorhanden ist, so führt die Reduktion zur Bildung von mangansauren Kalium nnd die rothe Flüssigkeit nimmt eine grüne Farbe an: $2KMnO^4 + 2KHO = O + 2K^2MnO^4 + H^2O$. Wenn dagegen eine grössere Menge von Zucker längere Zeit hindurch einwirkt, so wird die Flüssigkeit braun, indem sich Mangandioxyd und sogar Manganoxyd ausscheidet. Beim Zusammenschütteln einer alkalischen Lösung von übermangansaurem Kalium mit vielen organischen Substanzen geht die Oxydation gewöhnlich unter Wärmeentwickelung und Ausscheidung von MnO^2 vor sich. Hierbei wirken von den 8 Sauerstoffatomen des übermangansauren Kaliums 3 Atome oxydirend ein: $2KMnO^4 = K^2O +$

---

nutzt man Berthollet's Salz) erhitzt und die entstandene Schmelze dann mit Wasser unter Erwärmen behandelt wird; hierbei fällt Mangandioxyd aus und in der Lösung erhält man übermangansaures Kalium. Diese Lösung kann, da sie freies Alkali enthält, gekocht werden, darf aber nicht zu stark eingedampft werden, da die konzentrirte Lösung sich beim Eindampfen ebenso zersetzt, wie das feste Salz.

Setzt man eine verdünnte Lösung von $MnSO^4$ zu einem siedenden Gemisch von PbO^2 mit verdünnter Salpetersäure zu, so kann man alles Mangan in Uebermangansäure überführen (Crum).



$2MnO^2 + O^3$. Ein Theil des frei werdenden Alkalis wird von dem Mangandioxyde zurückgehalten, während der übrige Theil gewöhnlich mit der sich oxydirenden Substanz in Verbindung tritt, wobei in den meisten Fällen Salze entstehen. In Lösung befindliches Jodkalium wird auf Kosten der drei Sauerstoffatome, welche sich aus $2KMnO^4$ entwickeln, in jodsaures Kalium übergeführt. Gemische von krystallinischem übermangansaurem Kalium mit Phosphor oder Schwefel entzünden sich beim Reiben oder Schlagen, während ein Gemisch mit Kohle sich nur durch Erhitzen, nicht aber durch Schlag entzünden lässt. Die Unbeständigkeit des übermangansauren Kaliums äussert sich auch in der Zersetzbarkeit seiner Lösung durch Wasserstoffhyperoxyd, das sich hierbei auch selbst zersetzt [23]). **In Gegenwart von Säuren oxydirt** $KMnO^4$ **noch energischer** als in Gegenwart von Alkalien und scheidet jedenfalls auch mehr Sauerstoff aus und zwar nicht $^3/_8$ wie mit Alkalien, sondern $^5/_8$ der im Salze enthaltenen Sauerstoffmenge, denn in Gegenwart von Säuren entsteht nicht Mangandioxyd, sondern Manganoxydul, d. h. das Salz MnX^2. In Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure z. B. erfolgt die Zersetzung entsprechend der Gleichung: $2KMnO^4 + 3H^2SO^4 = K^2SO^4 + 2MnSO^4 + 3H^2O + O^5$. Diese Zersetzung findet übrigens nicht direkt beim Vermischen des Salzes mit Schwefelsäure statt, denn selbst Krystalle von übermangansauren Kalium lösen sich in der Säure ohne Sauerstoff zu entwickeln und die entstehende Lösung zersetzt sich nur allmählich. Schwefelsäure scheidet nämlich aus dem übermangansauren Salze die freie Uebermangansäure aus [24]).

23) Eine Lösung von übermangansaurem Kalium kann als ein ausgezeichnetes Beispiel für die Erscheinung des Absorbtionsspektrums dienen. Wenn das Licht beim Durchgehen durch diese Lösung einen Theil seiner Strahlen verliert (wenn man sich so ausdrücken darf), so erklärt sich dies zum Theil durch die hierbei eintretende Steigerung der oxydirenden Wirkung. Eine verdünnte Lösung von übermangansaurem Kalium bildet mit Nickelsalzen eine farblose Lösung, weil die grüne Farbe einer Nickelsalzlösung die komplementäre zu der rothen Farbe des übermangansauren Salzes ist. Die farblose Lösung, die viel Nickel und wenig übermangansaures Salz enthält, zersetzt sich allmählich unter Ausscheidung eines Niederschlages und nimmt dann von Neuem die den Nickelsalzen eigene grüne Farbe an.

24) Wenn man ohne besondere Vorsichtsmaassregeln mit H^2SO^4 auf $KMnO^4$ einwirkt, so scheidet sich viel Sauerstoff aus und die entstehende und sich zersetzende violette Uebermangansäure wird verspritzt (was sogar unter Explosion und Feuererscheinung vor sich gehen kann). Löst man dagegen in reiner abgekühlter Schwefelsäure reines (namentlich chlorfreies) übermangansaures Kalium unter Vermeidung von Temperatursteigerung, so sinkt eine grünliche Flüssigkeit zu Boden, die keine Schwefelsäure enthält, sondern aus **Uebermangansäureanhydrid**, Mn^2O^7, besteht (Aschoff, Terreil). Grössere Mengen von Mn^2O^7 lassen sich auf diese Weise nicht darstellen, denn dasselbe zersetzt sich, wenn es in irgend erheblicher Menge auftritt, sofort unter Explosion in Sauerstoff und rothes Manganoxyd. In starker Schwefelsäure löst sich das Uebermangansäureanhydrid, Mn^2O^7, zu einer grünen Flüssigkeit, welche (nach Franke 1887) die Verbindung $Mn^2SO^{10} = (MnO^3)^2SO^4$ enthält.

welche in Lösung ziemlich beständig ist. Wenn aber übermangansaures Kalium mit Säuren in Gegenwart von Substanzen zusammenkommt, die Sauerstoff aufnehmen können, indem sie z. B. in eine höhere Oxydationsstufe übergehen, so geht die Reduktion der Uebermangansäure zu Manganoxydul zuweilen direkt schon beim Vermischen vor sich, was leicht wahrzunehmen ist, da Lösungen von übermangansaurem Kalium, wie bereits erwähnt, eine intensiv dunkelrothe Farbe besitzen, während Manganoxydulsalze beinahe farblos sind. Salpetrige Säure und deren Salze z. B. werden, indem sie die saure Lösung des übermangansauren Kaliums entfärben, zu Salpetersäure oxydirt. Die Lösung wird auch durch Schwefligsäure-

---

d. h. H^2SO^4, in welcher beide Wasserstoffatome durch den Rest MnO^3 ersetzt sind. Im übermangansauren Kalium ist dieser Rest mit OK verbunden. Beim Vermischen der genannten Verbindung mit wenig Wasser entsteht Mn^2O^7 entsprechend der Gleichung: $(MnO^3)^2SO^4 + H^2O = H^2SO^4 + Mn^2O^7$ und wenn bis auf 30° erwärmt wird, so bildet sich unter Entwickelung von Sauerstoff das **Mangantrioxyd**: $(MnO^3)^2SO^4 + H^2O = 2MnO^3 + H^2SO^4 + O$. Reines Mangantrioxyd, MnO^3, erhält man durch tropfenweises Zusetzen von Sodalösung zu der Lösung von $(MnO^3)^2SO^4$. Das hierbei zugleich mit Kohlensäuregas herausspritzende Trioxyd lässt sich in einer gut abgekühlten Vorlage aufsammeln; der Reaktion entspricht die Gleichung: $(MnO^3)^2SO^4 + Na^2CO^3 = Na^2SO^4 + 2MnO^3 + CO^2 + O$ (Thorpe). Wasser zersetzt das Mangantrioxyd in MnO^2 und **Uebermangansäure**: $3MnO^3 + H^2O = MnO^2 + 2HMnO^4$. Die Uebermangansäure entsteht auch beim Auflösen von Mn^2O^7 in Wasser.

Beim Versetzen einer konzentrirten Lösung von übermangansaurem Kalium mit salpetersaurem Silber fällt das schwer lösliche Silbersalz $AgMnO^4$ aus, welches durch Einwirken von $BaCl^2$ in übermangansaures Baryum übergeführt wird. Wirkt man nun auf letzteres mit verdünnter Schwefelsäure ein, so erhält man wieder die Uebermangansäure, $HMnO^4$, in Lösung. Die Lösung dieser Säure bildet eine dunkelrothe, im durchfallenden Lichte dunkelviolett erscheinende Flüssigkeit; die Farbe der verdünnten Lösung ist dieselbe wie die des übermangansauren Kaliums. Beim Einwirken des Lichtes, sowie beim Erwärmen auf 60° scheidet die Lösung Mangandioxyd aus, und zwar um so rascher, je verdünnter sie ist. Sogar Wasserstoff wird durch die Uebermangansäurelösung absorbirt (?); Kohle und Schwefel werden durch sie ebenso oxydirt, wie durch übermangansaures Kalium. Diese Einwirkung kann man zur Analyse von Schiesspulver verwerthen, dessen Kohle und Schwefel beim Behandeln mit einer Lösung von übermangansaurem Kalium vollständig in Kohlensäure, respektive Schwefelsäure übergehen. Durch Platinpulver wird die Uebermangansäure sofort zersetzt. Aus Kaliumjodid scheidet sie Jod aus (das sich dann zu Jodsäure oxydiren kann) (Mitscherlich, Fromhert, Aschoff und and.). Ammoniak bildet mit der freien Uebermangansäure keine entsprechenden Salze, da er oxydirt wird, wobei Stickstoff entweicht. Die oxydirende Wirkung der freien Uebermangansäure kann in konzentrirter Lösung unter Flammenerscheinung und Bildung von violetten Uebermangansäure-Dämpfen stattfinden; Papier und Alkohol z. B. werden durch die konzentrirte Lösung entzündet, desgleichen Fette, schwefligsaure Alkalimetalle u. s. w.

Nach Franke bildet ein Theil $KMnO^4$ mit 13 Theilen Schwefelsäure bei 100° braune Krystalle von $Mn^2(SO^4)^3H^2SO^54H^2O$, welche durch Wasser in einen braunen Niederschlag von $H^2MnO^3 = MnO^2H^2O$ übergeführt werden.

Spring erhielt durch Fällen von $KMnO^4$ mit Na^2SO^3 und Auswaschen des Niederschlags durch Dekantation ein kolloidales lösliches Manganoxyd von der Zusammensetzung $Mn^2O^34(MnO^2H^2O)$, also zwischen Mn^2O^3 und MnO^2.

anhydrid und dessen Salze sofort unter Bildung von Schwefelsäure entfärbt. In gleicher Weise reagiren auch Eisenoxydulsalze und überhaupt Salze niederer Oxydationsstufen, welche sich in Lösungen oxydiren lassen. Auch Schwefelwasserstoff wird zu Schwefelsäure oxydirt; selbst Quecksilber oxydirt sich auf Kosten der Uebermangansäure, deren Lösung es entfärbt, indem es in Quecksilberoxyd übergeht. Diese Reaktionen lassen sich leicht bis zu Ende verfolgen, so dass man nach der Menge der verbrauchten $KMnO^4$-Lösung genau die Menge der gelösten Substanz, die hierbei oxydirt wird, bestimmen kann, wenn nur der Titer oder der Gehalt an einwirkendem Sauerstoff in der Volumeinheit der $KMnO^4$-Lösung vorher festgestellt wird (Methode von Marguerite).

Die oxydirende Einwirkung der Uebermangansäure, sowie auch alle anderen chemischen Reaktionen, gehen nicht momentan, sondern nur allmählich vor sich. Da sich nun der Reaktionsverlauf bei Oxydationen mittelst dieser Säure leicht verfolgen lässt, indem man jeden Augenblick in einer entnommenen Probe die Menge des unverändert gebliebenen Salzes bestimmen kann,[25]) so benutzten Harcourt und Esson (im Jahre 1865) die oxydirende Einwirkung des übermangansauren Kaliums in saurer Lösung zur Erforschung der **Geschwindigkeit chemischer Umwandlungen**[26]). Es war dies eine

25) Rasche und genaue Bestimmungen dieser Art werden durch das in der chemischen Analyse unter der Bezeichnung Titriren bekannte Verfahren ausgeführt. Dasselbe beruht auf dem Messen des Volums bekannter Lösungen, welche zur vollständigen Umwandlung der zu bestimmenden Substanz erforderlich sind. Bestimmte oder titrirte Lösungen sind solche, deren Gehalt an dem betreffenden Reagenz genau bekannt ist. Ausführlicheres über die Theorie und Praxis der Titrirmethoden findet man in den Lehrbüchern für analytische Chemie.

26) In der Mechanik dient die Geschwindigkeit und die Beschleunigung zur Bestimmung einer Kraft, wobei aber die Geschwindigkeit durch eine lineare Grösse, den in der Zeiteinheit zurückgelegten Weg ausgedrückt wird. Die Geschwindigkeit chemischer Umwandlungen erscheint als ein ganz anderer Begriff. Erstens bezeichnet die Reaktions-Geschwindigkeit die Grösse der Massen, welche chemische Umwandlungen erleiden; zweitens kann diese Geschwindigkeit nur relative Grössen ausdrücken. Dem Begriffe der Geschwindigkeit in der Chemie und in der Mechanik ist nur die Zeit gemeinsam. Bezeichnet man durch dt das Element der Zeit und durch dx die Substanzmenge, die in dieser Zeit der Umwandlung unterliegt, so drückt der Quotient (oder der Differentialquotient, $\frac{dx}{dt}$ die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Harcourt und Esson und vor ihnen (1850) Wilhelmy (der die Geschwindigkeit der Umwandlung oder der Inversion des Zuckers in Glykose untersucht hatte) nahmen an, dass diese Geschwindigkeit der noch nicht veränderten Substanzmenge proportional sei, d. h. dass $\frac{dx}{dt} = C(A-x)$, wo C der konstante Proportionalitäts-Koëfficient ist und A die zur Reaktion angewandte Substanzmenge in dem Momente, in welchem $t = 0$ und $x = 0$, zu Beginn des Versuches, von welchem die Zeit t und die Menge x der veränderten Substanz gerechnet werden. Durch Integriren der vorhergehenden Gleichung erhält man $\log \frac{A}{A-x} = Kt$, wo K eine neue Konstante ist, wenn die gewöhnlichen (und nicht die natürlichen) Logarithmen benutzt werden. Wenn A,

der ersten in dieser Richtung angestellten Untersuchungen, welche für die chemische Mechanik von grosser Bedeutung sind. Zu ihren Versuchen wandten die genannten Forscher Oxalsäure, $C^2H^2O^4$, an, welche sich zu Kohlensäure oxydirt und bei überschüssiger Schwefelsäure das übermangansaure Kalium in schwefelsaures Manganoxydul $MnSO^4$ überführt: $5C^2H^2O^4 + 2MnKO^4 + 3H^2SO^4 = 10CO^2 + K^2SO^4 + 2MnSO^4 + 8H^2O$. Der Einfluss der relativen Menge an Schwefelsäure ergiebt sich aus folgender Tabelle, in welcher bei Anwendung von n Molekeln H^2SO^4 auf $2KMnO^4 + 5C^2H^2O^4$ als Maass der Reaktion die Menge des übermangansauren Kaliums in Procenten p angegeben ist, welche nach Verlauf von 4 Minuten von 100 Theilen dieses Salzes in Wirkung getreten war.

$n =$	2	4	6	8	12	16	22
$p =$	22	36	51	63	77	86	92.

Die Temperatur und die relative Menge eines jeden der einwirkenden und entstehenden Stoffe müssen offenbar ihren Einfluss auf die relative Reaktionsgeschwindigkeit ausüben. Durch direkte Versuche ist z. B. der Einfluss der Beimengung von $MnSO^4$ festgestellt worden, deren Bildung von der möglichen Entstehung von MnO^2 und der Einwirkung des Manganoxyduls auf die Mangansäure abhängt. Bei Anwendung einer grossen Menge Wasser und von viel Oxalsäure (108 Molekeln) auf $2KMnO^4$ und beim Versetzen mit $MnSO^4$ (14 Molekeln) betrug die Menge X des in Reaktion getretenen $KMnO^4$ (in Procenten des angewandten $KMnO^4$) nach Verlauf von t Minuten (bei 16°):

$t =$	2	5	8	11	14
$x =$	5,2	12,1	18,7	25,1	31,3
$t =$	44	47	53	61	68
$x =$	68,4	71,1	75,8	79,8	83,0;

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Reaktionsgeschwindigkeit d. h. die $KMnO^4$-Menge, welche in einer Minute reduzirt wird, in dem Maasse abnimmt, in dem die Masse des unverändert bleibenden übermangansauren Kaliums geringer wird. Anfangs traten 2,6 pCt. des Salzes in Reaktion und nach Ablauf einer Stunde nur 0,5 pCt. Aehnliche Erscheinungen sind auch in allen andern bis jetzt untersuchten Reaktionen beobachtet worden. Dieser Theil der theoretischen oder physikalischen Chemie, an dessen Ausarbeitung gegenwärtig Viele [27]) begriffen sind, verspricht über den Ver-

---

x und t bekannt sind, so ergibt sich hieraus für eine jede Reaktion K, das sich als eine konstante Grösse herausstellt. Aus den im Texte angeführten Zahlen ergibt sich z. B. für die Reaktion: $2KMnO^4 + 108C^2H^2O^4 + 14MnSO^4$, dass $K = 0{,}0114$, da $t = 44$, $x = 68{,}4$ ($A = 100$) und folglich $Kt = 0{,}5004$ und $K = 0{,}0114$.

27) Von Wichtigkeit sind hier die Untersuchungen von Hood, van't Hoff, Ostwald, Warder, Menschutkin, Konowalow und and. In Anbetracht der Neuheit

lauf chemischer Umwandlungen von einem neuen mit der Verwandtschaftslehre zusammentreffenden Gesichtspunkt aus Aufklärung, da die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Stärke der Verwandtschaft (Affinität) zwischen den mit einander reagirenden Stoffen zweifellos im Zusammenhange steht.

Zweiundzwanzigstes Kapitel.

Eisen, Kobalt und Nickel.

Nach der Grösse des Atomgewichts und den Formen der höchsten Oxyde kann man sich leicht einen Begriff über die Reihen der zu den 7 Gruppen gehörenden Elemente bilden. Solche Reihen sind z. B. die typische der Elemente: Li, Be, B, C, N, O, F und die 3-te Reihe: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl. Den 7 Gruppen entsprechen die 7 gewöhnlichen Oxydform von R^2O bis R^2O^7 (vergl. Kap. 15). Die VIII-te Gruppe nimmt eine ganz eigenartige Stellung ein, welche dadurch bedingt wird, dass in jeder Gruppe von Elementen, welche ein grösseres Atomgewicht als das Kalium besitzen, auf Grund des hierüber schon Ausgeführten, die Elemente der paaren und unpaaren Reihen zu unterscheiden sind. Die Reihen der paaren Elemente, welche mit Elementen von scharf basischem Charakter (K, Rb, Cs) beginnen, bilden mit den ihnen folgenden unpaaren Reihen, welche mit den Halogenen (Cl, Br, J) abschliessen, grosse Perioden, in denen die Eigenschaften der einander entsprechenden Glieder sich wiederholen. Die Elemente der VIII-ten Gruppe stehen in diesen Perioden zwischen den Elementen jeder paaren Reihe und der nachfolgenden unpaaren Reihe und befinden sich auf diese Weise in der Mitte einer jeden grossen Periode. Die typischen Eigenschaften der zur VIII-ten Gruppe gehörenden Elemente offenbaren sich sehr deutlich im Eisen, dem allgemein bekannten Repräsentanten dieser Gruppe.

Das Eisen gehört zu den Elementen, welche nicht nur in der Masse unserer Erdrinde, sondern auch im Weltall sehr verbreitet sind. Die Oxyde des Eisens und deren verschiedene Verbindungen finden sich in den verschiedensten Theilen der Erdrinde, in welcher das Eisen jedoch immer mit irgend einem anderen Elemente verbunden ist. Im freien Zustande kommt das Eisen auf der Erdober-

dieses Gegenstandes und in Ermangelung von Anwendungen, sowie auch von zweifellosen Folgerungen kann ich auf dieses Gebiet der theoretischen Chemie nicht eingehen, obgleich ich die feste Ueberzeugung habe, dass dessen Ausarbeitung sehr wichtige Folgen haben muss, besonders in Bezug auf das chemische Gleichgewicht, da schon van't Hoff gezeigt hat, dass die Reaktionsgrenze in den umkehrbaren Prozessen durch das Eintreten gleicher Geschwindigkeiten in den entgegengesetzten Reaktionen bestimmt wird.



fläche aus dem Grunde nicht vor, weil es sich beim Einwirken von feuchter Luft leicht oxydirt. Gediegen findet man das Eisen zuweilen in den Meteorsteinen oder Aërolithen, welche aus dem Weltraume auf die Erde niederfallen. Das **Meteoreisen** ist nicht terrestrischen Ursprungs. [1]) Die Aërolithen sind Bruchstücke, welche um die Sonne kreisen und auf die Erde niederfallen, wenn sie in ihre Nähe kommen. Der nicht niederfallende, nur die oberen Theile der Erdatmosphäre durchfliegende Meteorstaub bedingt, indem er durch die Reibung an den Gasen der Atmosphäre ins Glühen geräth, die unter dem Namen Sternschnuppen bekannte Himmelserscheinung [2]). Da nun die aus dem Weltraum kommenden

1) Die Zusammensetzung des Meteoreisens ist verschieden; es enthält gewöhnlich Nickel, zuweilen Phosphor, Kohlenstoff und andere Elemente. Der Schreibersit der Meteorsteine enthält Fe^4Ni^2P.

2) Die Kometen und den Ring des Saturn müssen wir uns als aus einer Ansammlung solcher meteoritischer, kosmischer Bruchstücke oder Körper bestehend vorstellen. Möglicherweise spielen sogar diese kleinen im Weltraum überall sich bewegenden Körper in der Bildung der grössten Individuen des Weltalls eine wichtigere Rolle, als noch vor nicht langer Zeit angenommen wurde, und die weitere Ausarbeitung dieses Gebietes der Astronomie, die erst in den letzten Decennien, insbesondere von Schiaparelli in Angriff genommen ist, wird zweifellos von hervorragendem Einflusse auf die gesammte Naturkunde sein.

Die Frage, woher es kommt, dass in den Aërolithen freies, auf der Erde dagegen gebundenes Eisen angetroffen wird, und ob dies nicht einen wesentlichen Unterschied zwischen den Bedingungen auf unserem Planetensystem und denen auf anderen Systemen beweist, habe ich schon Kap. VIII Anm. 57 zu beantworten versucht. Meiner Ansicht nach bildet das Innere der Erde eine Masse, welche wie die Meteoriten aus kieselerdehaltigen Gesteinen und metallischem, zum Theil kohlenstoffhaltigem Eisen besteht. Um dies zu erläutern, sei noch Folgendes erwähnt. Nach der Theorie der Druckvertheilung in der Atmosphäre eines Gasgemenges (Mendelejeff «Ueber barometrisches Nivelliren» 1876, in russ. Sprache, pag. 48 u. ff.), müssen zwei Gase, deren Dichten d und d' betragen und deren relativen Mengen oder deren Partialdrucke in einer bestimmten Entfernung vom Anziehungscentrum h und h' sind, in einer anderen weiteren Entfernung von diesem Centrum wiederum ein anderes Verhältniss ihrer Massen (d. h. Partialdrucke) aufweisen, nämlich $x : x'$, wobei $d'(\log h - \log x) = d(\log h' - \log x')$ ist. Wenn also z. B. $d : d' = 2 : 1$ und $h = h' = 10$, d. h. die Massen in den unteren Schichten des Gemenges gleich sind, so wird, wenn $x = 10$ ist, x' nicht 10, sondern weit mehr betragen, und zwar $x' = 100$ sein, d. h. die Masse des Gases, dessen Dichte = 1 ist, wird nicht, wie in den unteren Theilen der Atmosphäre, gleich der des Gases von der Dichte = 2 sein, es wird vielmehr das leichtere Gas in den höheren Schichten bedeutend vorwalten Somit mussten, als die ganze Erdmasse sich im Dampfzustande befand, in der Nähe des Centrums die Stoffe von (relativ, z. B. im Vergleich mit dem Sauerstoff) grösserer Dampfdichte, dagegen an der Oberfläche die von geringerer Dampfdichte sich ansammeln. Da nun die Dampfdichten von den Atom- und Molekulargewichten abhängen, so mussten an der Erdoberfläche Körper auftreten, deren Atom- und Molekulargewichte gering, im Innern umgekehrt solche, deren Atom- und Molekulargewichte gross sind und die sich am schwersten verflüchtigen und am leichtesten verdichten. Hieraus erklärt es sich, dass auf der Erdoberfläche die leichten Elemente, wie H, C, N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca und deren Verbindungen vorwalten und dass aus diesen die Erdrinde besteht. Auf der Sonne findet sich noch

Aërolithe aus Silikaten und Eisen bestehen, so folgt daraus, dass auch ausserhalb unserer Erde die Elemente und ihre Verbindungen dieselben sind, wie auf der Erde.

Die verbreitetste Verbindung des Eisens ist das Eisendisulfid, FeS^2, oder der **Schwefel- oder Eisenkies**, der sich sowol in den ältesten, als auch in den jüngeren geschichteten Formationen zuweilen in grossen Massen findet. Er ist graugelb, metallglänzend; besitzt das spezifische Gewicht 5,0 und bildet Krystalle des regulären Systems.

Die wichtigsten Erze, aus denen das metallische Eisen gewonnen wird, sind Oxyde desselben und zwar meistens Eisenoxyd Fe^2O^3 entweder im freien Zustande oder in Verbindung mit Wasser oder mit Eisenoxydul FeO. Die Eigenschaften und Arten dieser Eisenerze sind sehr verschiedenartig. Das **Eisenoxyd** erscheint zuweilen isolirt in metallglänzenden grauen Krystallen des rhomboëdrischen Systems; dieselben besitzen das spezifische Gewicht 5,25, sind spröde und geben beim Zerreiben ein rothes Pulver. Seiner Form und seinen Eigenschaften nach ist das Eisenoxyd dem Aluminiumoxyde Al^2O^3 ähnlich, lässt sich aber, auch wenn es wasserfrei ist, in Säuren lösen, jedoch nur schwierig. Im krystallinischen Zustande wird das Eisenoxyd Eisenglanz genannt, meistens kommt es aber in nicht krystallinischen Massen von rothem Bruche vor und wird dann als **Rotheisenstein** bezeichnet. Letzterer bildet ein ziemlich seltenes Eisenerz. In den geschichteten Formationen finden sich meistens **Hydrate** des Eisenoxyds [3]), welche unter dem Namen **Brauneisenstein** bekannt sind; dieselben haben ein nicht metallisches, erdiges Aussehen, sind meistens braun, geben ein braunes Pulver und lösen sich leicht in Säuren; zuweilen durchdringen sie die Masse anderer Gesteine, besonders Thon (im Gemisch mit welchem sie den Ocker bilden) und erscheinen in Knollen und ähnlichen Bildungen, die augenscheinlich im Wasser ent-

---

gegenwärtig, wie die Spektraluntersuchungen zeigen, viel Eisen; dasselbe muss also auch in die Zusammensetzung der Erdmasse und der aller anderen Planeten eingegangen sein, da aber seine Dampfdichte zweifellos bedeutend und es schwer flüchtig ist, sich also leicht verdichtet, so musste es sich in der Nähe des Centrums der Erde und der Planeten ansammeln. Im Erdinnern befand sich natürlich auch Sauerstoff, aber seine Menge war ungenügend, um alles Eisen zu binden, die (relativ) grösste Masse des Sauerstoffs, als eines bedeutend leichteren Elementes, musste sich an der Erdoberfläche ansammeln, wo wir denn auch in der That nicht nur zumeist oxydirte Verbindungen, sondern einen Ueberschuss an freiem Sauerstoff vorfinden.

3) Das Eisenoxydhydrat findet sich in der Natur in zwei verschiedenen Formen: Ziemlich selten kommt es in Form eines krystallinischen Minerales (**Göthit**), vom spezifischen Gewichte 4,4 und der Zusammensetzung $Fe^2H^2O^4$ oder $FeHO^2$ vor, d. h. mit einem Gehalt von einer Molekel Wasser auf eine Molekel Eisenoxyd: $Fe^2O^3H^2O$. Häufiger tritt das Eisenoxyd als Brauneisenstein auf, der in kompakten Massen faserige Knollen bildet und die Zusammensetzung $Fe^4H^6O^9$, d. h. $2Fe^2O^33H^2O$, besitzt. In dem Bohnenerz und ähnlichen Eisenerzen ist die Eisenverbindung meist mit Thon und anderen Substanzen gemengt. Das spezifische Gewicht solcher Gebilde erreicht nur selten 4,0.



standen sind. Zu letzteren gehört das sogenante **Sumpf-** oder **Quellenerz**, das in Sümpfen und Seen, sowie in Torfboden entstanden sein muss und zwar aus gelöstem kohlensaurem Eisenoxydul, da eine Lösung dieses Salzes in Wasser bei der Absorption von Sauerstoff Eisenhydroxyd ausscheidet. In Flüssen und Quellen wird das Eisen durch Kohlensäure, ebenso wie $CaCO^3$, in Lösung gehalten; es existiren eisenhaltige Mineralquellen in welchen ziemlich viel $FeCO^3$ gelöst ist. Das kohlensaure Eisenoxydul bildet als **Siderit** ein nicht krystallinisches Produkt, das zweifellos wässrigen Ursprungs ist, es kommt aber auch krystallisirt als Spateisenstein vor (Stahlerz). Bemerkenswerth ist der in Knollen erscheinende Siderit (Sphärosiderit), der zuweilen ganze Adern in den Schichten der Jura- und Steinkohlenfoımation bildet. Ein sehr wichtiges sich durch seine Reinheit auszeichnendes Eisenerz ist der **Magneteisenstein** $Fe^3O^4 = FeOFe^2O^3$, eine Verbindung von Eisenoxydul mit Eisenoxyd; derselbe bildet den natürlichen Magnet, besitzt das spezifische Gewicht 5,1, krystallisirt in gut ausgebildeten Krystallen des regulären Systems, löst sich schwer in Säuren und kommt in der Natur zuweilen in grossen Massen vor, wie z. B. im Ural, wo der Berg Blagodatj fast ganz aus Magneteisenerz besteht. In den meisten Fällen ist übrigens der Magneteisenstein mit anderen Eisenerzen gemischt, z. B. in Korsak-Mogila (nördlich von Berdjansk und Nogaisk unweit des Asowschen Meeres) oder in Krivoi-Rog (westlich von Jekaterinoslaw). Russland besitzt (von Sibirien ganz abgesehen) im Uralgebirge, im Kaukasus und in den an das Donetz'sche Steinkohlengebiet grenzenden Fundorten Eisenerze, die zu den reichsten der Welt gehören. Südlich von Moskau, in dem Gouvernement Tula, ferner in den Gouvernements von Nishnij-Nowgorod und Orel (in der Nähe von Zinowjewo, Bezirk Kromy), im Gebiet von Olonetz und noch an vielen anderen Orten finden sich gleichfalls ergiebige Eisenerze; besonders reine Erze sind z. B. die Sphärosiderite von Orel [4]).

Das Eisen wird auch in Form verschiedener anderer Verbin-

---

4) Die Erze des Eisens, wie auch andere Stoffe, die in der Erde auf Gängen und in Lagern vorkommen, werden im Bergbau durch Anlegung von vertikalen, horizontalen und schiefwinklig absteigender Schachten und Stollen, welche bis zu diesen Gängen, Lagern u. s. w. und durch dieselben weiter fortgeführt werden, gewonnen. Das ausgehauene Erz wird an die Oberfläche befördert, sodann sortirt (durch Handarbeit oder mittelst besonderer Apparate, meist durch Auswaschen mit Wasser, Abschlämmen) und durch Glühen (Brennen, Rösten) oder andere Prozesse zubereitet. Jedenfalls enthält aber das Erz eine Beimengung des begleitenden Gesteins, der Gangart. Bei der Gewinnung des Eisens, eines der wohlfeilsten Metalle, ist eine Anreicherung des Erzes meist unvortheilhaft, es werden daher überhaupt nur eisenreiche Erze in Arbeit genommen, deren Gehalt an Eisen mindestens 20 pCt. beträgt. Sehr reiche (bis 70 pCt. Eisen enthaltende) und reine Erze erweist es sich häufig von Vortheil selbst auf weite Entfernungen zu transportiren. Ausführlicheres über die Gewinnung der Metalle findet man in Lehrbüchern der Hütten- und Bergkunde.

dungen angetroffen, so z. B. in einigen Kieselerdeverbindungen, in Verbindung mit Phosphorsäure u. s. w.; doch treten diese Verbindungen des Eisens in der Natur relativ selten auf und besitzen daher in technischer Hinsicht nicht die Bedeutung, die den oben genanten Eisenerzen zukommt. In geringer Menge bildet das Eisen einen Bestandtheil eines jeden **Bodens** und aller Gesteine. Da das Eisenoxydul mit der Magnesia und das Eisenoxyd mit der Thonerde isomorph ist, so liegt hier die Möglichkeit isomorpher Gemische vor und es finden sich in der That häufig Mineralien, in denen der Eisengehalt bedeutenden Schwankungen unterliegt, wie z. B. in den Pyroxenen, Amphibolen, einigen Glimmerarten u. s. w. Obgleich das Eisen in grossen Mengen dem Gedeihen der Pflanzen schädlich ist, können letztere ohne Eisen nicht leben, da dasselbe einen nothwendigen Bestandtheil **aller Organismen** bildet. Die Pflanzenasche enthält stets eine mehr oder weniger bedeutende Menge von Eisenverbindungen. Auch im Organismus der Thiere ist Eisen enthalten, so namentlich im Blute, das seine Färbung zum Theil seinem Eisengehalt verdankt. Bei höheren Thieren enthalten 100 Theile Blut etwa 0,05 Th. Eisen.

Die **Verarbeitung der Eisenerze** auf metallisches Eisen ist ihrem Wesen nach sehr einfach, da die Oxyde des Eisens bei starkem Glühen mit Kohle, Wasserstoff, Kohlenoxyd und anderen Reduktionsmitteln [5]), wenn dieselben im Ueberschuss angewandt werden, sehr

---

5) Die Reduktion der Oxyde des Eisens gehört zu den umkehrbaren Reaktionen (Kap. II), sie geht also nur bis zu einer bestimmten Grenze vor sich, die bei dem nämlichen Druck des Wasserstoffgases erreicht wird, sowol in dem Falle, wenn Wasserstoff auf Eisenoxyde einwirkt, als auch in dem, wenn bei derselben Temperatur Wasser durch metallisches Eisen zersetzt wird. H. Sainte-Claire Deville (1870) führte die hierauf bezüglichen Bestimmungen aus, indem er z. B. in ein Rohr, in welchem die Temperatur t betrug, schwammiges metallisches Eisen brachte, ein Ende des Rohres mit einem Gefäss, das Wasser von 0° (Dampftension = 4,6 Millimeter) enthielt, das andere mit einer Quecksilberluftpumpe und einem Manometer verband und die Maximaltension p des trocknen Wasserstoffs (nach Abzug der Tension des Wassesdampfes von der beobachteten Gesammttension) bestimmte. Sodann wurde ein mit Eisenoxyd im Ueberschuss beschicktes Rohr mit Wasserstoff gefüllt und die Tension p' des zurückbleibenden Wasserstoffes bestimmt, während das gleichzeitig gebildete Wasser bei 0° kondensirt wurde. Es ergaben sich die Werthe:

t	= 200°	440°	860°	1040°	
p	= 95,9	25,8	12,8	9,2	Mm.
p'	= —	—	12,8	9,4	»

Augenscheinlich stimmen die erreichten Tensionen p und p' nahe überein. Der Wasserstoff verhält sich hier gewissermaassen, als bildete er den Dampf des Eisens oder des Eisenoxyds.

Moissan beobachtete, dass Eisenoxyd Fe^2O^3 bei 350° in Fe^3O^4 übergeht, bei 500° in FeO und bei 600° in metallisches Fe. Wright und Luff (1878) untersuchten die Reduktion verschiedener Oxyde und fanden: a) dass die Reaktionstemperatur von dem Zustande des Oxydes abhängt, denn es wird z. B. gefälltes CuO durch Wasserstoff bei 85° reduzirt, während durch Glühen von metallischem oder salpetersaurem Kupfer

leicht in metallisches Eisen übergehen. Da aber das Eisen in der durch Verbrennung von Kohle entwikelten Hitze nicht schmilzt, sich also nicht von den das Erz begleitenden Beimengungen trennt, so dass jedesmal nach vollendeter Reduktion die Oefen, in denen dieser Prozess vorgenommen wird, gereinigt werden müssten, so würde hierdurch die Produktion grosser Eisenmengen auf wohlfeile Art bedeutend erschwert werden. Diese Schwierigkeit wird aber beseitigt durch die wichtige Eigenschaft des Eisens sich mit geringen Mengen Kohlenstoff (2—5 pCt.) zu verbinden, wobei **Roheisen**, das in der durch Verbrennen von Kohle in der Luft entwickelten Hitze leicht **schmelzbar** ist, ensteht. Daher wird metallisches Eisen nicht direkt aus den Erzen, sondern erst durch weitere Verarbeitung des als nächstes Produkt der Verhüttung der Erze entstehenden Roheisens gewonnen. Die geschmolzene Masse dieses letzteren sammelt sich in den Oefen unter den Schlacken, d. h. den gleichfalls geschmolzenen Produkten der das Erz begleitenden Gangart an. Würde diese letztere nicht schmelzen, so müsste sie den Ofen verstopfen und einen ununterbrochenen Betrieb [6]) unmöglich machen, man wäre gezwungen den Ofen von Zeit zu Zeit behufs Reinigung erkalten zu lassen und von Neuem anzuheizen, d. h. Brennmaterial unproduktiv zu verbrauchen. Daher ist man bestrebt bei der Gewinnung von Roheisen auch alle im Erze enthaltene Gangart in geschmolzenem Zustande, als **Schlacke** zu erhalten. Da nun die Gangart an und für sich nur in den seltensten Fällen schmelzbar ist (was auch nicht immer von Vortheil wäre, da in der Schlacke grössere Mengen der Eisenoxyde fortgeführt werden können), dagegen meistens aus einem gleichartigen Gemisch z. B. von Thon mit Sand, oder Kalkstein mit Thon, zumeist aber aus Kieselerde u. s. w. besteht, also entweder, wie Kieselerde und Kalk, gar nicht oder nur bei den höchsten Hitzegraden schmilzt, so ergiebt sich die Nothwendigkeit

---

erhaltenes CuO erst bei 175° reduzirt wird; b) dass bei sonst gleichen Bedingungen die Reduktion durch Kohlenoxyd eher beginnt, als durch Wasserstoff, und letztere wiederum eher als durch Kohle; c) dass die Reduktion um so leichter eintritt, je mehr Wärme bei der Reaktion entwickelt wird. Die Reduktion von Eisenoxyd Fe^2O^3, das durch Glühen von $FeSO^4$ dargestellt worden, tritt bei Anwendung von CO bei 202° ein, von H^2 bei 260°, von Kohle bei 430°, während die Reduktion von Fe^3O^4 bei 200°, resp. 290° und 450° erfolgt.

6) Die ursprünglichen Methoden der Eisengewinnung beruhten auf der Anwendung von Oefen, welche den gewöhnlichen Schmiedeheerden ähnlich waren und nur einen periodischen, keinen ununterbrochenen Betrieb gestatteten. Jeder technische Prozess aber—wir erinnern nur an die kontinuirliche Arbeit einer Dampfmaschine, die Benutzung der Kalköfen mit ununterbrochenem Brande, den Kammerprozess mit ununterbrochener Gewinnung und Kondensation der Schwefelsäure und den kontinuirlichen Hochofenbetrieb—wird besonders vortheilhaft und erreicht den höchsten Grad der Vollkommenheit erst dann, wenn möglichst alle Betriebsfaktoren ununterbrochen wirken. In der fabrikmässigen Gewinnung vieler Produkte bildet eben diese Kontinuität des Betriebes eine der Hauptbedingungen ihrer Wohlfeilheit.



zum Gemenge von Erz und Kohle **Zuschläge**, d. h. Substanzen zuzusetzen, die mit der Gangart eine leicht schmelzbare glasige Masse — die Schlacke bilden. Für Kieselerde dienen Kalkstein mit Thon als Zuschlag, für Kalkstein — Kieselerde, wie dies sowol specielle Versuche, als auch die langjährige Praxis des Hochofenbetriebs gezeigt haben [7]).

In die zum Ausbringen des Eisens aus seinen Erzen dienenden Oefen müssen also nach dem oben Auseinandergesetzten folgende Stoffe eingeführt werden: 1) Eisenerz — bestehend aus Oxyden des Eisens und der sie begleitenden Gangart; 2) Zuschläge — die mit der Gangart eine leicht schmelzbare Schlacke bilden; 3) Kohle, welche: a) zur Reduktion des Eisens, b) zur Bildung von Roheisen, das aus dem sich mit der Kohle verbindenden reduzirten Eisen entsteht und c) hauptsächlich zur Erzeugung der nicht nur für die oben genannten nur bei hohen Temperaturen stattfindenden Reaktionen, sondern auch zum Schmelzen des Roheisens und der Schlacke erforderlichen Hitze dient; 4) Luft, welche das Brennen der Kohle unterhält. Die Luft wird behufs Ersparung an Brennstoff und Erzielung einer möglichst hohen Temperatur vorgewärmt (hierbei wenn sie feucht ist, zugleich getrocknet) und mittelst besonderer Windgebläse unter erhöhtem Druck in den Ofen eingepresst, wodurch die Temperatur im Ofen und somit der ganze Schmelzprozess sich nach Bedarf regeln lassen. Alle diese zum Ausschmelzen des Eisens nothwendigen Stoffe müssen sich offenbar in einem vertikalen Ofen, d. h. einem **Schachtofen** befinden, auf dessen Boden Raum zur Aufnahme des entstehenden Roheisens und der Schlacke

7) Die Zusammensetzung der Schlacken, welche sich beim Schmelzprozess am vortheilhaftesten erweist, ist in den meisten Fällen annähernd folgende: 50 bis 60 pCt. SiO^2, 20 bis 25 pCt. Al^2O^3, das übrige — MgO, CaO, MnO, FeO. Nach Bodemann enthält die am leichtesten schmelzbare Schlacke $Al^2O^3.4CaO.7SiO^2$. Die Schmelztemperatur ändert sich bei gleichbleibendem Verhältniss der Sauerstoffmengen der Basen und der Kieselerde, wenn sich der Gehalt an Magnesia und Kalk und insbesondere an Alkalien, sowie der Gehalt an Thonerde ändert: mit zunehmender Menge der ersteren nimmt die Schmelzbarkeit zu, dagegen nimmt sie mit steigendem Gehalt an Thonerde ab. Die Schlacken von der Zusammensetzung $ROSiO^2$ sind leicht schmelzbar, haben ein glasiges Aussehen und kommen häufig vor. Basische Schlacken nähern sich der Zusammensetzung $(RO)^2SiO^2$. Wenn also der Gehalt des Erzes an Beimengungen und deren Zusammensetzung bekannt sind, so lässt sich auch die Qualität und Quantität des Zuschlags bestimmen, der zu einer leichten Schlackenbildung erforderlich ist. Beim Ausschmelzen des Roheisens kommt noch in Betracht, dass die in den Schlacken und Zuschlägen enthaltene Kieselerde auch mit den Oxyden des Eisens Schlacke bilden kann. Damit möglichst wenig Eisen in die Schlacke übergehe, ist es daher nothwendig, dass das Eisen bei einer niedrigeren Temperatur reduzirt werde, als die der beginnenden Schlackenbildung (etwa 1000°). Dies wird denn auch dadurch erreicht, dass man das Eisen nicht durch die Kohle selbst, sondern durch Kohlenoxyd reduzirt. Hieraus erklärt sich auch, dass nach der Beschaffenheit der Schlacken sich der ganze Hochofenprozess verfolgen lässt.



vorhanden sein muss, wenn ein ununterbrochener Betrieb erforderlich ist. Die Wandungen dieses Ofens müssen, um dauernd die hohe Hitze des Schmelzprozesses auszuhalten, aus einer dicken Schicht von feuerfestem Material bestehen. Solche sogenannte **Hochöfen** (Fig. 142 und 143), werden meist von bedeutenden Dimensionen (15—30 Meter Höhe) angelegt und häufig an Abhängen gebaut, damit der obere Theil, durch welchen das Einschütten von Erz und Kohle geschieht, bequem zugänglich sei [8]).



Fig. 142. Aeussere Ansicht eines Hochofens (oder Schachtofens) zum Ausschmelzen von Roheisen; 1/200 natürl. Grösse. Von oben, durch die Gicht, weden Erz, Kohle und Zuschläge eingeschüttet, und von unten Roheisen und Schlacke abgelassen. Um das Brennen zu unterhalten, wird Luft mittelst einer Dampfmaschine zunächst in den Behälter *B* und dann durch das Rohr *h* in einen besonderen, «Winderhitzungsofen» *C* eingepresst und von hier, nachdem sie vorgewärmt worden, durch die Röhren *m* und sogen. Düsen in den Hochofen geleitet. In *C* wird Kohlenoxydgas, das durch *x* und *G* nach *A* uud *g* aus der Gicht gelangt, verbrannt. Im Innern ist der Hochofen aus feuerfesten Ziegeln gemauert.

---

8) Ein Hochofen zeigt im Vertikalschnitt die Form zweier mit ihren Grundflächen aufeinander gelegten, abgestumpften Kegel, von denen der obere meist mehr verlängert ist, als der untere; letzterer läuft nach unten zu in eine fast cylindrische Vertiefung — das Gestell — aus, in welcher das geschmolzene Roheisen und die Schlacke sich ansammeln und durch eine in der Wandung befindliche Oeffnung — die Abstichöffnung — abgelassen werden können. Luft wird dem Hochofen durch besondere Röhren — Düsen — welche von verschiedenen Seiten, oberhalb der Sohle,

Das im Hochofen entstehende **Roheisen** besitzt nicht immer gleiche Eigenschaften. Bei langsamem Abkühlen ist es von grauer Farbe,

---

in das Gestell einmünden, zugeführt. Diese Luft wird zunächst durch eine Reihe eiserner Röhren geleitet, die durch Verbrennen des aus den oberen Theilen des Hochofens (wie aus einem Generator) entweichenden Kohlenoxydgases erhitzt werden. Ein Hochofen bleibt ununterbrochen in Thätigkeit, bis er reparaturbedürftig wird; etwa zweimal täglich wird das Roheisen abgelassen, von Zeit zu Zeit lässt man den Hochofen sich etwas abkühlen, damit er durch die starke Hitze weniger angegriffen werde und eine längere «Campagne» aushalte.

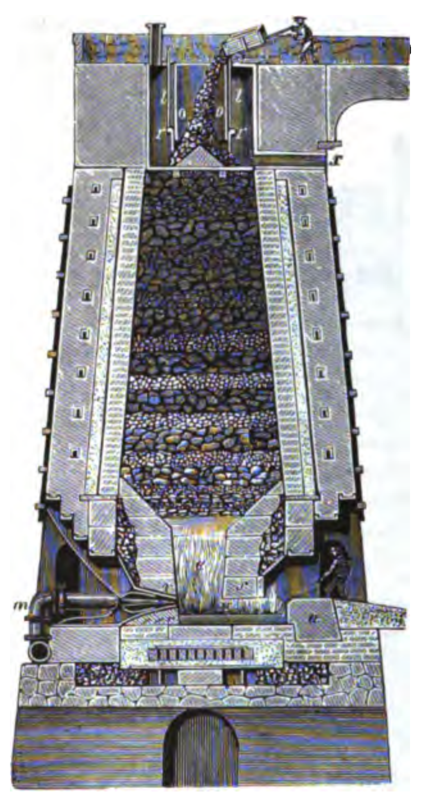


Fig. 143. Vertikalschnitt durch einen Hochofen. Auf dem Fundament wird Lehm eingestampft, auf diesem eine Schicht von Hohlziegeln und darauf die aus Sandstein bestehende Sohle des Gestells *s* gelegt. In das Gestell münden die zum Einblasen von Luft dienenden Düsen *r*, die durch Wasser gekühlt werden, um sie vor dem Schmelzen zu schützen. Der Zwischenraum zwischen dem inneren oder Kernschacht und dem äusseren Rauhschacht enthält eine trockne Füllung, welche aus schlechten Wärmeleitern besteht und ferner die Ausdehnung der Wandungen des Kernschachtes ermöglicht. Zwischen den Steinen *s* und *a* befindet sich die zum Ablassen von Roheisen und Schlacke dienende Abstichöffnung, die mit einem Stein und Thon verstopft wird. Um ein regelmässiges und vollständiges Auffangen des aus dem Hochofen austretenden und in das Rohr *x* abgeleiteten Kohlenoxydes zu erzielen, wird das Zuschütten von Erz und Koks oder Kohle mittelst folgender Vorrichtung ausgeführt: an dem Cylinder *oo*, der nicht bis zum darunter befindlichen kegelförmigen Ansatz reicht, bewegt sich mittelst der Stäbe *ll* ein anderer Cylinder *rr*; wird letzterer gehoben, so fällt die in *oo* geschüttete Masse in den Hochofen, sonst bleibt *rr* gesenkt und das Kohlenoxyd findet keinen anderen Ausweg aus der Gicht, als durch *x*. 1/200 natürl. Grösse.

Um einen vollständigeren Begriff von den chemischen Vorgängen im Hochofen zu geben, sei hier Folgendes erwähnt. Auf 100 Theile Roheisen werden 50 bis 200 Theile Kohle verbraucht. Die entsprechenden Mengen Erz und Brennstoff werden durch die obere Oeffnung des Hochofens—die Gicht—aufgeschüttet; in dem Maasse, wie in den unteren Theilen sich Roheisen bildet und auf den Boden abfliesst, senken sich die Erz- und Kohleschichten und in den oben freigewordenen Raum wird von neuem Erz und Kohle zugeschüttet. Indem sich dieses Gemenge in dem Hochofen senkt, gelangt es in immer heissere Regionen desselben; hierdurch wird zunächst die Feuchtigkeit aus dem Erzgemisch ausgeschieden, sodann bilden sich aus der Kohle, falls sie nicht in vollständig ausgeglühtem Zustande angewandt wurde, Produkte der trocknen Destillation; darauf steigt die Temperatur der sich senkenden Masse so weit, dass die glühende Kohle mit dem im Hochofen von unten aufsteigenden Kohlensäuregas in Reaktion tritt und dasselbe zu Kohlenoxyd reduzirt. Hierdurch erklärt es sich, dass aus dem Hochofen nicht Kohlensäure, sondern ausschliesslich Kohlenoxyd entweicht. Das Erz wird nun, nachdem es auf 600° bis 800° erhitzt ist, auf Kosten des so gebildeten Kohlenoxyds und zwar ausschliesslich durch Einwirkung des **Kohlenoxyds, nicht der Kohle selbst**, nach der Gleichung z. B. $Fe^2O^3 + 3CO = Fe^2 + 3CO^2$, reduzirt und das reduzirte Eisen in noch tieferen Regionen des Hochofens in Berührung mit der Kohle in Roheisen.

weich und in Säuren nicht vollständich löslich, sondern hinterlässt beim Lösen einen Rückstand von Graphit. Dieses **graue** oder **weiche Roheisen** wird zum **Giessen** der verschiedenartigsten Gegenstände angewandt, da es in diesem Zustande weniger spröde ist, als in Form von **weissem Roheisen**, das beim Lösen in Säuren keine Graphittheilchen hinterlässt, sondern seinen Kohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffen ausscheidet. Das weisse Roheisen zeichnet sich durch eine weissgraue Farbe, einen matten, krystallinischen Bruch und eine grosse Härte aus, so dass es von der Feile schwer angegriffen wird. Weisses Roheisen, das (aus manganhaltigen Erzen) bei hoher Temperatur (und Ueberschuss an Kalk) erhalten wird und wenig Schwefel und Silicium, dagegen viel (bis zu 5 pCt.) Kohlenstoff enthält, besitzt ein grob krystallinisches Ge-

---

das auf den Boden des Gestells abfliesst, verwandelt. In diesen untersten Schichten, deren Temperatur den höchsten Grad erreicht (etwa 1300°), bildet die das Erz begleitende Gangart mit den Zuschlägen Schlacke, die ebenfalls schmilzt. Dies sind in Kürze die Umwandlungen, welche das in den Hochofen eingebrachte Gemisch erleidet. Die von unten durch die sogen. Düsen eingeblasene Luft trifft in den tieferen Schichten des Hochofens Kohle an, die sie zu Kohlensäuregas verbrennt. Offenbar wird hier durch unmittelbares Verbrennen von Kohle auf Kosten der (im Winderhitzer) vorgewärmten und unter Druck eingepressten Luft die höchste Temperatur erzielt, was besonders in der Hinsicht wichtig ist, dass gerade hier in den tiefsten Schichten gleichzeitig die Schlackenbildung und der Prozess der Entstehung des Roheisens zu Ende geführt werden. Die hierbei entstandene Kohlensäure gelangt in höhere Schichten, wo sie mit glühender Kohle Kohlenoxyd gibt, das seinerseits das Eisenerz reduzirt und wiederum in Kohlensäure übergeht; diese wird von neuem durch Kohle reduzirt und bildet Kohlenoxyd, durch welches neue Mengen Erz reduzirt werden u. s. w. Die definitive Reduktion der Kohlensäure zu Kohlenoxyd findet in den Schichten des Hochofens statt, wo die Eisenoxyde noch nicht reduzirt werden, wo aber die Temperatur dennoch genügend hoch ist, um die Reduktion der Kohlensäure su bewirken. Das hier entstehende Kohlenoxydgas im Gemenge mit dem Luftstickstoff wird durch besondere in den obersten kalten Theilen des Hochofens befindliche Seitenöffnungen (siehe Fig. 142 und 143) abgesogen und durch Röhren in die sogen. Winderhitzer oder andere bei der weiteren Verarbeitung des Roheisens benutzte Oefen geleitet. Als Brennmaterial werden in den Hochöfen Holzkohle (das beste, weil schwefelfreie, aber kostspieligste Material), Anthracit (z. B. in Pennsylvanien und auch in Russland in den Hochöfen von Pastuchow im Dongebiet), Koks, selbst Holz und Torf benutzt. Es ist anzunehmen, dass die Anwendung von Rohpetroleum und Petroleumrückständen bei der Metallgewinnung sich von Vortheil erweisen wird. Hierauf bezügliche Versuche wären besonders für Russland ausserordentlich wichtig, da der Kaukasus grosse Mengen Petroleum liefern kann und da es überhaupt nothwendig ist Dämpfe und Gase bei der Metallurgie des Eisens zur Anwendung zu bringen, während gegenwärtig fast ausschliesslich festes Brennmaterial benutzt wird.

Neben den oben beschriebenen Prozessen findet im Hochofen eine ganze Reihe anderer sekundärer Vorgänge statt. Hierher gehört z. B. die Bildung von Cyanverbindungen durch Wechselwirkung des Stickstoffs der eingeblasenen Luft mit der glühenden Kohle und den verschiedenartigen alkalischen Bestandtheilen der Gangart. Besonders gross ist die Menge des entstehenden Cyankaliums bei der Anwendung von Holzkohle, deren Asche bekanntlich kohlensaures Kalium enthält.

füge (und zwar ein desto gröberes, je grösser der Mangangehalt ist) und wird Spiegeleisen (und Ferromangan) genannt [9]).

Das Roheisen wird entweder direkt angewandt, und zwar zum Giessen verschiedener Gegenstände, oder auf Schmiedeeisen und Stahl verarbeitet. Letztere unterscheiden sich vom Roheisen hauptsächlich durch ihren geringeren Kohlengehalt, denn der Stahl enthält 1 bis 0,5 pCt. Kohlenstoff und bedeutend weniger Silicium und Mangan als das Roheisen, während im Schmiede- oder Stabeisen nicht mehr als 0,25 pCt. Kohlenstoff und ebenfalls nicht über 0,25 pCt. anderer Beimengungen enthalten sind. Demnach besteht das Wesen der Verarbeitung des Roheisens auf Stahl und Schmiedeeisen in der Ausscheidung des grössten Theils des Kohlenstoffs, was durch Oxydation dieses letzteren erreicht wird. Der Luftsauerstoff oxydirt bei hohen Temperaturen das Eisen zu festen Oxyden, welche durch den Kohlenstoff des Roheisens desoxydirt werden; hierbei entstehen Eisen und Kohlenoxyds welches als Gas entweicht.

---

9) Weisses Roheisen besitzt ein spezifisches Gewicht von annähernd 7,5, graues Roheisen dagegen ein bedeutend geringeres, nämlich etwa 7,0. Graues Roheisen enthält gewöhnlich weniger Mangan und Silicium, als weisses, aber beide Arten von Roheisen enthalten immer ungefähr 2 bis 5 Prozent Kohlenstoff. Die Ursache der Bildung einer oder der anderen dieser Modifikationen liegt darin, dass der Kohlenstoff in denselben in verschiedenem Zustande enthalten ist. Im weissen Roheisen befindet sich der Kohlenstoff in Verbindung mit dem Eisen, und zwar wahrscheinlich als CFe^4, möglicherweise aber auch in Form einer unbestimmten, den Lösungen analogen chemischen Verbindung. Jedenfalls ist die hier vorliegende Verbindung in chemischer Hinsicht sehr unbeständig, da sie beim langsamen Abkühlen unter Ausscheidung von Graphit zersetzt wird, ebenso, wie eine Lösung beim langsamen Abkühlen einen Theil des gelösten Stoffes ausscheidet. Uebrigens ist diese Ausscheidung des Kohlenstoffs in Graphitform nie vollständig, vielmehr bleibt ein Theil desselben nach wie vor mit dem Eisen in Verbindung, und zwar in derselben Form, wie im weissen Roheisen. In der That bleibt beim Behandeln von grauem Roheisen mit Säuren nicht der gesammte Kohlenstoff als Graphit zurück, sondern er wird theilweise in Form von Kohlenwasserstoffen ausgeschieden, ein Beweis, dass auch im grauen Roheisen chemisch gebundener Kohlenstoff enthalten ist. Es genügt graues Roheisen umzuschmelzen und dann rasch abzukühlen, um es wieder in weisses Roheisen überzuführen. Uebrigens ist es nicht der Kohlenstoff allein, der auf die Beschaffenheit des Roheisens von Einfluss ist; bei einem bedeutenden Gehalt an Schwefel bleibt Roheisen selbst bei langsamem Abkühlen weiss. Dasselbe wird auch an sehr manganreichem (5—7 pCt.) Roheisen beobachtet, das ebenfalls einen deutlich krystallinischen, glänzenden Bruch zeigt. Bei hohem Mangangehalt lässt sich die Kohlenstoffmenge im Roheisen bedeutend steigern. Krystallinisches manganreiches Roheisen wird in der Technik als Ferromangan bezeichnet und speziell zur Stahlbereitung im Bessemerprozess dargestellt. Das graue Roheisen ist infolge seiner ungleichartigen Struktur der Einwirkung verschiedener Agentien bedeutend leichter zugänglich, als das kompakte, vollkommen homogene weisse Roheisen; daher wird auch letzteres an der Luft langsamer oxydirt, als ersteres. Roheisen, das zur Verarbeitung auf die besseren Eisen- und Stahlsorten dienen soll, darf nur sehr geringe Mengen Schwefel und Phosphor enthalten (nicht über 0,05 pCt.); Silicium, Mangan und zum Theil Schwefel, werden bei der Verarbeitung des Roheisens oxydirt und sind im Stahl fast gar nicht enthalten.

Um den Luftsauerstoff, der sich an der Oberfläche der geschmolzenen Masse mit dem Eisen verbindet, mit dem in der Masse vertheilten Kohlenstoff in Berührung zu bringen, muss das geschmolzene Roheisen fortwährend gerührt werden. Da das Roheisen bedeutend leichter schmelzbar ist, als Stahl und Schmiedeeisen, so wird die Masse mit der Ausscheidung des Kohlenstoffs immer steifer, so dass nach dem Grade ihrer Dickflüssigkeit die Menge des ausgeschiedenen Kohlenstoff abgeschätzt und der Prozess entweder nur bis zur Stahlbildung oder bis zur Entstehung von Schmiedeeisen fortgeführt werden kann. Andererseits kann auch die Entkohlung des Roheisens, wie im Martin'schen Prozess, durch Zusammenschmelzen mit sauerstoffhaltigen Verbindungen des Eisens (Oxyden oder Erzen) bewirkt werden [10].

---

10) Diese direkte Methode der Ausscheidung von Kohlenstoff aus Roheisen, das sogen. **Puddeln**, wird in Flammöfen (S. 559) ausgeführt. Die auf der Sohle des Ofens ausgebreitete und geschmolzene Roheisenmasse wird durch die an der Seite des Ofens befindliche Arbeitsöffnung mittelst einer Krücke gerührt und die sich an der Oberfläche bildenden Eisenoxyde werden in die geschmolzene Masse hineingepresst. Die auf solche Weise bearbeitete Masse, die Luppe, stellt offenbar keine homogene Substanz dar und enthält in den einen Theilen mehr, in den anderen weniger Kohlenstoff, daneben stellenweise nicht reduzirte Oxyde u. s. w. Sie wird daher in glühendem Zustande unter dem Hammer bearbeitet und ausgewalzt; durch nochmaliges Hämmern und endlich durch Zusammenschweissen mehrerer ausgewalzter Streifen und Bearbeiten der Bündel unter dem Hammer erhält man eine ziemlich homogene Masse. Die Qualität des Schmiedeeisens und Stahles hängt bei dieser Darstellungsmethode hauptsächlich von ihrer Homogenität ab, indem die gepuddelte Masse, wie erwähnt, durch das Vorhandensein von Eisenoxyden, oder infolge des ungleichen Kohlenstoffgehalts in den verschiedenen Theilen, ungleichartig sein kann. Um ein möglichst homogenes Metall zu erzielen, sucht man es durch Zusammenschweissen von ganz dünnen Stäben darzustellen. In ihrer äussersten Form erscheint diese Methode in der Herstellung des imitirten Damaszenerstahls, der aus zusammengeflochtenem und dann zu einer Masse geschmiedetem Draht besteht. (Der echte geaderte Stahl — Wootz — kann durch Zusammenschmelzen von bestem Schmiedeeisen mit Graphit ($^1/_{12}$) und Eisenhammerschlag erhalten werden; beim Aetzen mit Säure bleibt auf der Oberfläche Kohle in Form von Adern zurück).

Durch Puddeln werden aus Roheisen sowol Schmiedeeisen, als auch Stahl dargestellt. Sie können aber auch durch den **Herdfrischprozess** erhalten werden, der darin besteht, dass in einen dem gewöhnlichen Schmiedeherde ähnlichen, mit Holzkohlen geheizten und mit einem Gebläse versehenen Herd das Roheisen in sogen. Gänzen in dem Maasse eingeschoben wird, als es an der vorderen Seite abschmilzt; das geschmolzene Roheisen kommt hierbei mit der Gebläseluft in Berührung und wird von derselben oxydirt. Die erhaltene Luppe wird unter dem Hammer bearbeitet. Diese Methode ist nur dann anwendbar, wenn die Kohle keine die Qualität des Schmiedeeisens und Stahles schädigenden Bestandtheile, wie Schwefel und Phosphor, enthält, und da dieser Anfordereng nur die Holzkohle entspricht, so beschränkt sich die Anwendbarkeit der Herdfrischmethode auf Länder, wo Holzkohle als Brennmaterial benutzt werden kann. Steinkohle und Koks dagegen enthalten die oben genannten Beimengungen und würden daher ein brüchiges Eisen geben; daraus ergab sich auch da, wo man auf diese Art Brennmaterial angewiesen war, die

Das in der Praxis angewandte Eisen enthält stets verschiedene Beimengungen.

Um Eisen in chemisch-reinem Zustande, selbst in kompakten Massen, zu erhalten, kann man dasselbe aus der Lösung (eines Gemisches von $FeSO^4$ mit $MgSO^4$ oder NH^4Cl) durch die langsame Einwirkung eines schwachen galvanischen Stromes fällen.

Nothwendigkeit den Puddelprozess einzuführen, bei welchem der Brennstoff auf einem besondern Herde verbrannt wird und mit dem Roheisen nicht in Berührung kommt. Die Verarbeitung von Roheisen auf Stahl kann auch in Schmelzöfen ausgeführt werden, es existiren aber ausserdem noch eine Reihe anderer Prozesse. Ein seit langem bekanntes Verfahren ist das **Cementiren**, wobei der Stahl (Kohlungsstahl) aus Schmiedeeisen und nicht aus Roheisen erhalten wird. Eisenstäbe werden mit Kohle bestreut und andauernd erhitzt; das Eisen verbindet sich an der Oberfläche mit Kohlenstoff, bleibt aber im Innern kohlenstoffarm; es wird nun ausgehämmert, ausgereckt, von neuem cementirt und dies solange wiederholt, bis ein Stahl von erforderter Beschaffenheit, d. h. mit dem nöthigen Kohlenstoffgehalt erhalten wird. Von den neueren (seit den fünfziger Jahren eingeführten) Methoden der Stahlfabrikation ist an erster Stelle das **Bessemern**, nach Bessemer, der dies Verfahren 1856 vorschlug, genannt, zu erwähnen. Es besteht darin, dass in eine sogen. Birne (einen Konvertor, der bis zu 6 Tonnen Roheisen fasst und auf einer Achse drehbar ist, um das Eingiessen des Roheisens und das Ausgiessen des Stahls zu ermöglichen) geschmolzenes Roheisen gebracht und in dasselbe durch feine Oeffnungen unter starkem Druck Luft eingeblasen wird. Auf Kosten der eindringenden Luftblasen brennen das Eisen und der Kohlenstoff und findet bedeutende Temperaturerhöhung statt. Da die Verbrennung in der Metallmasse sehr rasch vor sich geht, so erreicht die Temperatur eine solche Höhe, dass selbst das entstehende Schmiedeeisen schmilzt, während der Stahl der leichter schmelzbar ist, ganz dünnflüssig wird. In ungefähr einer halben Stunde ist der Prozess beendet. Das zum Bessemern verwandte Roheisen muss möglichst rein sein, da S und P nicht verbrennen, wie C, Si und Mn. Das Mangan befördert den Uebergang des Schwefels in die Schlacke, während Kalk oder Magnesia im Futter der Bessemerbirne zur Entphosphorung beitragen. Dieses letztere Verfahren (Fütterung mit basischen Substanzen) heisst basischer Prozess oder **Thomasiren**; es wurde in den 80-er Jahren von Thomas und Gilchrist eingeführt und ermöglicht die Bereitung von Stahl und Eisen aus phosphorhaltigen Erzen, die früher nur auf Roheisen als solches verschmolzen wurden. Den höchsten Grad von Homogenität wird natürlich ein nochmals umgeschmolzenes Metall besitzen. Dieses Umschmelzen wird in Windöfen ohne Gebläse vorgenommen, in welche immer nur geringe Mengen von Stahl (nicht über 30 Kilogramm) in Tiegeln eingebracht werden. Das flüssige Metall lässt sich in Formen giessen. Durch gleichzeitige Anwendung einer grossen Anzahl von Oefen und Tiegeln werden selbst sehr grosse Gegenstände (von 80 und mehr Tonnen Gewicht) aus Stahl gegossen, so z. B. Stahlgeschütze. Der geschmolzene und daher homogene Stahl heisst **Gussstahl**. In letzter Zeit hat die Stahlbereitung nach dem **Martin**'schen Verfahren das in den 60-er Jahren in Frankreich vorgeschlagen wurde, Verbreitung gefunden. Dasselbe erlaubt in Regenerativöfen auf einmal grosse Mengen geschmolzenen Stahls zu erhalten und beruht auf dem Zusammenschmelzen von Roheisen mit Eisenabfällen und Oxyden des Eisens z. B. reinen Erzen, Schlacken u. ähnl. Der Kohlenstoff des Roheisens gibt mit dem Sauerstoff der Oxyde Kohlenoxyd, das Roheisen wird also entkohlt und man erhält bei entsprechendem Mischungsverhältniss und genügend starker Hitze geschmolzenen Stahl. Der Vorzug dieser Methode liegt besonders darin, dass auf Kosten des Sauerstoffs der Kohlenoxyde nicht nur C, Si und Mn, sondern auch der grösste Theil des Schwefels und Phosphors verbrennen. In den letzten Jahrzehnten hat

Eisen, das nach dieser von Böttger vorgeschlagenen und von Klein angewandten Methode ausgeschieden wird, enthält wie R. Lenz nachwies, Wasserstoff in okkludirtem Zustande; beim Glühen scheidet es denselben aber wieder aus. In der Praxis wird diese elektrolytische Fällung des Eisens zur Herstellung von galvanoplastischen Abgüssen, die sich durch eine bedeutende Härte auszeichnen, be-

---

die Fabrikation von Stahl und seine Verwendung zu Eisenbahnschienen, Schiffspanzern, Geschützen, Kesseln u. ähnl. dank der Einführung von Methoden, welche die wohlfeile Herstellung grosser Massen homogenen geschmolzenen Stahles ermöglichen, einen riesigen Aufschwung genommen und es ist mit vollem Recht zu erwarten, dass in der Metallurgie des Eisens noch weitere bedeutende Fortschritte bevorstehen. Schmiedeeisen kann ebenfalls geschmolzen werden, die Hitze eines Windofens ohne Gebläse ist aber dafür nicht hinreichend gross. Dagegen lässt es sich im Knallgasgebläse mit Leichtigkeit schmelzen. In geschmolzenem Zustande kann es auch durch Zusammenschmelzen von Roheisen mit Salpeter unter fortwährendem Umrühren erhalten werden, wobei im Roheisen so energische Oxydation stattfindet, dass das entstehende Schmiedeeisen flüssig bleibt. Es sind auch Methoden der direkten Umwandlung von reichen Eisenerzen in Schmiedeeisen bekannt; man erhält letzteres als schwammige Masse (die als Filtermaterial zur Reinigung von Trinkwasser vorzügliche Dienste leistet) und verwandelt es durch Schmieden oder Auflösen in geschmolzenem Roheisen in Schmiedeeisen resp. Stahl.

Der **Unterschied von Stahl und Schmiedeeisen** ist mehr oder weniger allgemein bekannt. Schmiedeeisen zeichnet sich durch seine Weichheit, Biegsamkeit und geringe Elastizität aus, während Stahl elastistisch und hart wird, wenn man ihn nach dem Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur rasch abkühlt; man nennt dies «**Härten** des Stahls». Wird nun auf solche Weise gehärteter Stahl von neuem erhitzt und darauf langsam abgekühlt, so wird er weich wie Schmiedeeisen, lässt sich feilen, hämmern und auf ähnliche Weise bearbeiten und nimmt auch alle die Formen an, die man dem Schmiedeeisen geben kann. In diesem weichen Zustande wird der Stahl als **angelassen** bezeichnet. Der Uebergang des Stahls aus dem gehärteten in den angelassenen Zustand geschieht also in derselben Weise, wie der des weissen Roheisens in das graue. Homogener Stahl besitzt einen bedeutenden Glanz und eine so feinkörnige Struktur, dass er in hohem Grade politurfähig ist. Das körnige Gefüge des Stahls zeigt sich an seinen Bruchflächen sehr deutlich. Dank seiner Härtbarkeit lässt sich der Stahl zur Herstellung der verschiedensten Werkzeuge benutzen, wenn man ihm im angelassenen Zustande durch Bearbeitung mit Hammer, Feile u s. w. die erforderliche Form gibt und ihn darauf härtet, polirt, schleift u. s. w. Von der Art des Härtens und darauffolgenden Anlassens des Stahls, namentlich der Temperatur, bei welcher dies geschieht, hängen die Härte und andere Eigenschaften des Stahls ab. Das Härten bis zum gewünschten Grade geschieht meist in der Weise, dass man den Stahl zunächst stark erhitzt (auf etwa 600°) und in kaltes Wasser taucht, d. h. rasch abkühlt, wobei er spröde wie Glas wird, sodann bis zum Erscheinen einer bestimmten Färbung erhitzt und entweder rasch oder langsam abkühlt. Beim Erhitzen auf 220° läuft der Stahl gelb an (chirurgische Instrumente), und zwar zunächst strohgelb (Rasirmesser etc.), dann goldgelb; bei 250° wird er braun (Scheeren), darauf roth, bei 285° hellblau (Federn), bei etwa 300° indigblau (Sägen), endlich bei etwa 340° meergrün. Diese sogen. Anlauffarben beruhen auf der Erscheinung der Farben dünner Blättchen, wie z. B. bei den Seifenblasen, und entstehen infolge der Bildung einer dünnen Schicht von Oxyden, die anfänglich durchscheinend ist. Der Stahl rostet langsamer als Schmiedeeisen, und löst sich in Säuren schwerer als letzteres, dagegen leichter als Roheisen. Sein spez. Gewicht beträgt annähernd 7,6 bis 7,9.

nutzt. Galvanisch gefälltes Eisen ist spröde, wird aber nach dem Glühen (wobei der okkludirte Wasserstoff sich ausscheidet) weich. Reines Eisenoxydhydrat, das leicht durch Fällung der Lösungen von Eisenoxydsalzen durch Ammoniak erhalten wird, gibt beim Glühen im Wasserstoffstrome zunächst ein mattschwarzes, an der Luft sich von selbst entzündendes Pulver (pyrophorisches Eisen)

In Bezug auf die Bildung des Stahls gelang es lange Zeit nicht den Prozess des Cementirens zu erklären, da hierbei das unter den gegebenen Bedingungen unschmelzbare Schmiedeeisen von der gleichfalls unschmelzbaren Kohle durchdrungen wird. Wie Caron nachwies, erklärt sich dies gegenseitige Durchdringen dadurch, dass die beim Cementiren angewandte Kohle Alkalien enthält, die in Gegenwart von Kohle und Luftstickstoff flüchtige und schmelzbare Cyanmetalle bilden und dass diese Verbindungen in das Eisen eindringen, ihm ihren Kohlenstoff abgeben und es auf solche Weise in Stahl umwandeln. Diese Annahme findet ihre Bestätigung darin, dass bei Abwesenheit von Stickstoff oder von Alkalien das Eisen durch Kohle nicht cementirt wird. In Gegenwart von Kalk und Stickstoff gelingt das Cementiren ebenfalls nicht, da sich hierbei kein Cyancalcium bildet. Nach mehrmaligem Gebrauch zum Cementiren wird die Kohle unwirksam, da sie ihre alkalischen Aschenbestandtheile verliert. Durch das in hohem Grade flüchtige Cyanammonium wird die Stahlbildung leicht bewirkt. Obgleich der Stahl unter Mitwirkung von Cyanverbindungen entsteht, enthält er dennoch nicht mehr Stickstoff, als Roh- oder Schmiedeeisen (0.01 pCt.), deren Stickstoffgehalt sich dadurch erklärt, dass in den Erzen das direkt mit Stickstoff in Verbindung tretende Titan enthalten ist. Dem entsprechend spielt auch der Stickstoff im Stahle eine sekundäre Rolle. Aus den Arbeiten von Caron seien noch folgende Angaben über den Einfluss der verschiedenen Beimengungen auf die Beschaffenheit des Stahls angeführt. Die wichtigste Eigenschaft des Stahls ist seine Härtbarkeit; sie fehlt den Verbindungen des Eisens mit Silicium und Bor, die beständiger sind, als das Kohlenstoffeisen. Letzteres kann seine Beschaffenheit verändern, indem der Kohlenstoff entweder mit dem Eisen in Verbindung tritt, oder sich wieder ausscheidet, wodurch eben der Uebergang des gehärteten Stahls in angelassenen, wie des weissen Roheisens in graues, bedingt wird. Beim allmählichen Abkühlen zerfällt der Stahl in weiches und kohlenstoffhaltiges Eisen, die aber innig gemischt bleiben, so dass in der Hitze von neuem eine homogene Verbindung entsteht und beim raschen Abkühlen der Stahl in gehärtetem Zustande erhalten wird. Wird aber derselbe Stahl anhaltend geglüht, so wird er nach langsamem Abkühlen in Säuren leichter löslich und hinterlässt hierbei einen Rückstand von reiner Kohle; beim Erhitzen zerfällt also die im Stahle enthaltene Verbindung des Eisens mit Kohlenstoff und es entsteht ein Gemenge von Eisen und Kohle. In diesem Zustande heisst der Stahl verbrannt und ist nicht mehr härtbar; letztere Eigenschaft lässt sich aber wieder herstellen, wenn der Stahl längere Zeit in heissem Zustande gehämmert wird, wodurch der Kohlenstoff sich in der Masse gleichmässig vertheilt. Wenn hierbei reines Eisen vorliegt und genügend Kohlenstoff vorhanden ist, so entsteht von neuem Stahl, der härtbar ist. Nach wiederholtem starkem Glühen lässt sich der Stahl nicht mehr härten und anlassen, der Kohlenstoff trennt sich vom Eisen und zwar um so leichter, je mehr der Stahl Beimengungen enthält, die mit dem Eisen beständige Verbindungen bilden. wie z. B. Silicium, Schwefel, Phosphor. Bei hohem Gehalt an Silicium tritt letzteres an Stelle des Kohlenstoffs, so dass der einmal ausgeschiedene Kohlenstoff selbst bei fortgesetztem Hämmern mit dem Eisen nicht mehr in Verbindung tritt. Ein solcher Stahl lässt sich nicht wieder regeneriren, behält aber auch im verbranntem Zustande, den er leicht annimmt, seine Härte, nur lässt er sich nicht anlassen; es sind dies die niederen harten Stahlsorten. Bei einem Gehalt an Schwefel

und sodann ein graues Pulver von reinem Eisen. Das zuerst entstehende schwarze Pulver besteht aus Eisensuboxyd; an der Luft entzündet es sich und verbrennt zu Fe^3O^4. Bei weiterem Glühen des Suboxydes im Wasserstoffstrome entsteht eine neue Menge Wasser und reines Eisen, das nicht pyrophorisch ist.

---

und Phosphor wird Eisen sogar schwer cementirbar, verbindet sich schwer mit Kohlenstoff und gibt einen sowol in kaltem als in heissem Zustande brüchigen Stahl. Die Verbindungen des Eisens mit Schwefel und Phosphor werden beim langsamen Abkühlen nicht zersetzt (der Stahl wird nicht angelassen), sie sind beständiger als das Kohlenstoffeisen und verhindern daher die Bildung dieses letzteren. Solche Metalle wie Zinn und Zink verbinden sich zwar mit dem Eisen, nicht aber mit dem Kohlenstoff; sie geben mit dem Eisen eine spröde Masse, die nicht angelassen werden kann, und sind daher schädliche Beimengungen des Stahls. Mangan und Wolfram dagegen verbinden sich mit Kohlenstoff, verhindern die Bildung des Stahles nicht und beseitigen theilweise die schädliche Wirkung anderer Beimengungen (die sie in neue Verbindungen und Schlacken überführen); sie werden daher als nützliche Beimengungen des Stahles angesehen. Dennoch ist der reinste Stahl der beste, da er, nach dem Verbrennen, durch Hämmern in heissem Zustande seine ursprünglichen Eigenschaften wiederholt von Neuem annehmen kann.

Die Eigenschaften des gewöhnlichen **Schmiedeeisens** sind allgemein bekannt. Als bestes Schmiedeeisen wird dasjenige angesehen, das die grösste Zähigkeit besitzt, unter dem Hammer und beim Biegen nicht zerreisst, zugleich aber genügende Härte besitzt. Man unterssheidet übrigens weiches und hartes Schmiedeeisen. Je weicher ein Schmiedeeisen ist, desto zäher im Allgemeinen ist es und lässt sich desto leichter schweissen, walzen, zu Draht ausziehen u. s. w. Hartes Schmiedeeisen ist häufig spröde, bricht beim Biegen und lässt sich nur schwer bearbeiten, es ist daher nur für gewisse Zwecke anwendbar, z. B. zu Eisenbahnschienen, Radreifen u. s. w. Weiches Schmiedeeisen bildet das beste Material zu Draht, Blech und verschiedenen kleineren Gegenständen, z. B. Nägeln; es zeichnet sich dadurch aus, dass es nach dem Aushämmern einen sehnigen Bruch aufweist, während hartes Eisen auch nach dieser Bearbeitung eine körnige Struktur behält. Einige Schmiedeeisensorten sind zwar bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich weich, werden aber in der Hitze spröde und sind schwer schweissbar, sie erweisen sich als wenig tauglich namentlich zur Herstellung kleinerer Gegenstände. Die verschiedene Beschaffenheit des Schmiedeeisens wird ebenfalls durch seine Beimengungen bedingt, da das in der Praxis zur Anwendung kommende Metall stets noch Kohlenstoff, neben geringen Mengen Silicium, Mangan, Schwefel, Phosphor u. s. w. enthält; mit dem Gehalt an diesen Stoffen ändern sich auch die Eigenschaften des Schmiedeeisens. Bemerkenswerth ist die Veränderung, die weiches Schmiedeeisen von faseriger Struktur durch lang andauernde Stösse und Erschütterungen erleidet; es wird körnig und spröde. Dies erklärt wenigstens theilweise den Umstand, dass die Dauerhaftigkeit schmiedeeiserner Gegenstände, z. B. Eisenbahnwagenachsen, eine begrenzte ist; dieselben müssen nach einem bestimmten Zeitraum durch neue ersetzt werden, da sie sonst brüchig werden. Offenbar existiren vom Schmiedeeisen zum Stahl und zum Roheisen die verschiedenartigsten Uebergänge.

Abgesehen vom Härtungszustande, besitzt der Stahl sehr verschiedene Eigenschaften, wie nachfolgende Klassifikation der **Stahlsorten** (Coqueril 1878) zeigt: 1) **sehr weicher Stahl**, mit 0,05 bis 0,20 pCt. Kohlenstoff, zerreisst bei einer Belastung von 40 bis 50 Kilo auf einen Quadratmillimeter Querschnitt, verlängert sich um 30 bis 20 pCt., ist schweissbar wie Schmiedeeisen, dagegen nicht härtbar und wird in Platten zu Kesseln, Schiffspanzern, Brückentheilen, zu Nägeln, Bolzen u. s. w., als Ersatz des Schmiedeeisens angewandt; 2) **weicher Stahl**, mit 0,20 bis 0,35 pCt.

Reines Eisen lässt sich auch aus Schmiedeeisen darstellen, wenn dieses im Gemisch mit gestossenem Glase in einem Stück Kalk mittelst des Knallgasgebläses (bei Ueberschuss an Sauerstoff) erhitzt wird. Unter diesen Bedingungen schmilzt nämlich das Eisen und beginnt auch zu verbrennen, wobei aber die Beimengungen früher oxydirt werden, als ein merklicher Theil des Eisens verbrennt. Die zugleich entstehenden Oxyde entweichen entweder im Gaszustande (CO^2) oder gehen in die Schlacke über (SiO^2, MnO u. and.), d. h. sie verschmelzen mit dem Glase. Reines Eisen besitzt eine silberweisse Farbe und das spezifische Gewicht von 7,84; es schmilzt bei einer höheren Temperatur, als Silber, Gold oder Stahl, wird aber schon bei einer bedeutend niedrigeren Temperatur so weich, dass es sich leicht hämmern, schweissen, walzen und zu Draht ausziehen lässt [11]). Reines Eisen kann zu äusserst

Kohlenstoff, zerreisst bei 50 bis 60 Kilo Belastung auf 1 Qu. Mm., verlängert sich um 20 bis 15 pCt., ist schwer schweissbar, aber auch schwer härtbar, dient zu Wagenachsen, Schienen, Radreifen, Kanonen und Gewehren und zu solchen Maschinentheilen, die einer biegenden und drehenden Kraft ausgesetzt sind; 3) **harter Stahl**, mit 0,35 bis 0,50 pCt. Kohlenstoff, zerreisst bei 60 bis 70 Kilo Belastung auf 1 Qu. Mm., verlängert sich um 15 bis 10 pCt., ist nicht schweissbar, dagegen härtbar, und dient zu Schienen, Wagenfedern, Waffen, Maschinentheilen, die sich mit Reibung bewegen, zu Spindeln, Hammern, Karsten u. s. w.; 4) **sehr harter Stahl**, mit 0,50 bis 0,65 pCt. Kohlenstoff, zerreisst bei 70 bis 80 Kilo Belastung auf 1 Qu. Mm., verlängert sich um 10 bis 5 pCt., ist nicht schweissbar, lässt sich leicht härten und dient zu kleineren Federn, Sägen, Feilen, Messern und ähnlichen Werkzeugen.

Die jährliche Stahlproduktion beträgt in Europa etwa 1 Million Tonnen und in Nord-Amerika etwa eine halbe Million; an Roheisen werden in England allein über 8 Millionen Tonnen ausgeschmolzen, in ganz Europa und Nord-Amerika zusammen etwa 15 Millionen. Auf Russland entfällt verhältnissmässig ein sehr unbedeutender Antheil, etwa $^1/_{40}$ der Gesammtproduktion, obgleich im Ural, am Donetz und an anderen Orten alle Bedingungen für das Aufkommen einer bedeutenden Eisenindustrie vorhanden sind. Von dem gesammten produzirten Roheisen werden über drei Viertel weiter auf Stahl und Schmiedeeisen verarbeitet.

11) Gore (1869), Tait, Barret, Tschernow, Osmond und and. haben beobachtet, dass alle Eisensorten bei etwa 600°, also zwischen der dunklen und hellen Rothgluth, eine eigenthümliche Veränderung erleiden, die als **Rekaleszenz** bezeichnet wird. Lässt man stark geglühtes Eisen erkalten, so bemerkt man, dass bei der angegebenen Temperatur die Abkühlung unterbrochen wird, indem die latente Wärme, die einer Zustandsänderung entspricht, freigesetzt wird. In der That erleiden hierbei die spezifische Wärme, die galvanische Leitungsfähigkeit, die magnetischen und andere Eigenschaften eine Veränderung. Beim Härten muss der Stahl bis zur Rekaleszenztemperatur erhitzt werden, beim Anlassen darf dagegen die Temperatur diesen Grad nicht erreichen u. s. w. Wir haben es hier offenbar mit einer Aenderung des Zustandes zu thun, die dem Uebergange aus dem festen in den flüssigen Zustand analog ist, obgleich eine sichtbare physikalische Veränderung nicht stattfindet. Wahrscheinlich werden sich bei genauerer Erforschung auch bei anderen Körpern ähnliche Veränderungen konstatiren lassen.

Es sei noch erwähnt, dass das (im Dunkeln sichtbare) Leuchten des Eisens bei 405° beginnt und dass seine Schmelztemperatur bedeutend niedriger liegt, als die des Platins (1775°), nämlich zwischen 1400 und 1600°. Nach einer mündlichen Mit-

dünnen Platten ausgewalzt werden, die nicht mehr wiegen, als ein Blatt dünnsten Papiers. Diese Zähigkeit bildet die wichtigste Eigenschaft des Eisens in allen seinen Modifikationen, vom reinsten Schmiedeeisen bis zum Roheisen, dessen Zähigkeit zwar weit geringer, als die des Schmiedeeisens, aber dennoch im Vergleich mit anderen Materialien, z. B. steinartigen Stoffen, noch immer sehr bedeutend ist [12]).

Die **chemischen Eigenschaften des Eisens** ergeben sich schon aus dem Vorgehenden. An der Luft rostet es bei gewöhnlicher Temperatur, d. h. es bedeckt sich mit einer Schicht von Eisenoxyd-

---

theilung von A. Skinder haben Versuche der Obuchow'schen Gussstahlwerke gezeigt, dass 140 Vol. flüssigen geschmolzenen Stahls nach dem Abkühlen einen Block von 128 Vol. geben. Unter Anwendung galvanischer Ströme von grosser Spannung, wobei die eine Elektrode von dichter Kohle, die andere von dem Eisen gebildet wurde, gelang es Benardos Eisenplatten zusammenzulöthen und Oeffnungen in denselben auszuschmelzen. In Siemens'schen Regenerativöfen und mit Petroleum geheizten Schmelzöfen lässt sich weiches Schmiedeeisen, wie Stahl und Roheisen, schmelzen.

12) Im Stahl ist die Kohäsion zwischen den Molekeln grösser, als in anderen Metallen, wie dies schon daraus ersichtlich ist, dass Stahl erst bei einer Belastung von 80 Kilo auf einen Quadratmillimeter Querschnitt **zerreisst**, während Schmiedeeisen durch eine Belastung von 60, Roheisen von 10, Kupfer von 35, Silber von 23, Platin von 30, Holz von 10 und Glas von 1 Kilogramm (auf den Quadr.-Mill.) zerreisst. Die Elastizität des Schmiedeeisens, Stahles und anderer Metalle wird durch den **Elastizitätskoëffizienten** ausgedrückt. Wird an das Ende eines Stabes, dessen Querschnitt n Quadratmillimeter und dessen Länge L beträgt, eine Last P gehängt, so erleidet der Stab eine Verlängerung, die wir durch l bezeichnen wollen. Je geringer, bei sonst gleich bleibenden Bedingungen, diese Verlängerung ist, desto elastischer ist das vorliegende Material, vorausgesetzt, dass nach dem Abnehmen der Last P der Stab die ursprüngliche Länge L behält. Versuche haben gezeigt, dass die elastische Verlängerung l direkt proportional der Länge L und der Belastung P und umgekehrt proportional dem Querschnitt n ist, aber auch von der Natur des Materials abhängt. Wir können also $lKn = PL$ setzen, wenn K der Elastizitätskoëffizient des betreffenden Materials ist. Demnach ist $K = \frac{PL}{ln}$ und wenn $n = 1$ und $L = l$ (Verlängerung auf das Doppelte der ursprünglichen Länge) ist, so ist $K = P$, d. h. der Elastizitätskoëffizient ist das Gewicht (in Kilogrammen auf 1 Qu. Mm. Querschnitt), welches einen Stab vom Querschnitt 1 (nach unserer Annahme 1 Qu. Mm.) auf das Doppelte seiner ursprünglichen Länge elastisch verlängert. In Wirklichkeit können natürlich die verschiedenen Materialien einer solchen Verlängerung nicht unterliegen, vielmehr entsteht bei einer bestimmten Belastung, der Elastizitätsgrenze, eine bleibende Verlängerung (die Materialien verändern sich plastisch) und es dient daher zur Charakteristik eines Metalles ausser dem Elastizitätskoëffizienten und der Zerreissfestigkeit (der Belastung auf die Einheit des Querschnittes, welche ein Zerreissen bewirkt) auch die Elastizitätsgrenze. Wir geben nachstehend einige auf die Elastizität der Metalle bezügliche Werthe; dieselben sind den Bestimmungen von Westheim u. and. entnommen und abgerundet, um so mehr, als die Elastizität der Metalle nicht nur mit der Temperatur, sondern auch mit der Art ihrer Bearbeitung, der in ihnen enthaltenen Beimengungen u. s. w. sich ändert. Der Elastizitätskoëffizient beträgt beim Stahl und Schmiedeeisen 19000, beim Kupfer und Messing 9000—11000, beim Silber 7000, beim Glas 6000, beim Blei und Holz 1700.

Hydraten, was zweifellos unter der Mitwirkung von Feuchtigkeit vor sich geht, denn in trockner Luft oxydirt sich das Eisen gar nicht und ausserdem enthält der Eisenrost immer Ammoniak, welches sich beim Einwirken von Wasserstoff im Entstehungszustande auf den Stickstoff der Luft bildet. Am schwersten rostet polirter Stahl; aber in feuchter Luft und besonders wenn er mit Wasser in Berührung ist, bedeckt sich auch der Stahl leicht mit Rost. Um Gegenstände aus Eisen vor Rost zu schützen überzieht man sie mit Substanzen, welche die Feuchtigkeit abhalten, z. B. mit Paraffin [13]), Firniss, Oelfarben, Glasuren (glasartigen Mischungen mit dem gleichen Ausdehnungskoëffizienten wie das Eisen) oder bedeckt sie mit einer dichten Schichte von Eisenhammerschlag (den man durch Einwirken von überhitztem Wasserdampf erhält) oder mit der Schichte eines anderen Metalles. Von letzteren werden zum Ueberziehen von Platten aus Eisen oder Gegenständen aus Stahl — Zinn, Kupfer, Blei, Nickel und and. benutzt. Diese Metalle schützen das Eisen vor dem Rosten, wenn sie dasselbe vollständig überziehen, wenn aber der Ueberzug an irgend einer Stelle schadhaft wird, so bildet sich der Rost an dieser Stelle schneller, als an nicht überzogenem Eisen, da dieses in Bezug auf die genannten Elemente in der galvanischen Reihe elektropositiv ist und daher Sauerstoff anzieht. Dieser Nachtheil lässt sich nur durch einen Zinküberzug vermeiden, denn in Bezug auf das Zink ist das Eisen elektronegativ, so dass verzinktes Eisen nur schwer rostet und selbst eiserne Kessel bedecken sich beim Kochen von Salzlösung nicht so schnell mit Rost, wenn in dieselben Zinkstücke eingebracht werden [14]).

Bei hoher Temperatur oxydirt sich das Eisen zu Hammerschlag, einer Verbindung von Eisenoxydul mit Eisenoxyd Fe^3O^4, und zersetzt Wasser und Säuren unter Entwickelung von Wasserstoff. Es kann auch Salze und Oxyde anderer Metalle zersetzen, so dass es dieser Eigenschaft wegen in der Technik bei der Gewinnung von Kupfer, Silber, Blei, Zinn und and. benutzt wird. Aus

13) Ein Paraffinüberzug schützt besser als andere Substanzen das Eisen vor dem Rosten an der Luft, wie ich dies durch meine in den 60-er Jahren ausgeführten Untersuchungen gezeigt und auch mehrfach mitgetheilt habe. Gegenwärtig wird diese Methode sehr häufig angewandt.

14) Auf Grund seines schnellen Rostens und seiner Volumzunahme in Gegenwart von Wasser und Ammoniaksalzen lässt sich das Eisen in Form von Pulver zur Herstellung hermetischer Verbindungen zwischen eisernen Wasser- und Dampfleitungsröhren benutzen. Zu diesem Zwecke werden mit der Masse, die man durch Vermischen von Eisenfeilspänen mit etwas Salmiak (und Schwefel) und Anfeuchten des Gemisches mit Wasser erhält, die Fugen zwischen den zu verbindenden Röhren möglichst dicht ausgefüllt. Nach einiger Zeit, namentlich wenn Wasser oder Dampf durch die Röhren geleitet wird, quillt die Masse auf und bildet einen luftdichten Verschluss.

demselben Grunde löst es sich in den Lösungen von Salzen, z. B. von $CuSO^4$, wobei Cu ausgeschieden wird und $FeSO^4$ in Lösung geht [15]). Beim Einwirken auf Säuren bildet das Eisen immer Verbindungen des Eisenoxyduls FeO, welche den Verbindungen der Magnesia entsprechen, indem 2 Wasserstoffatome durch ein Atom Eisen ersetzt werden. Stark oxydirende Säuren, wie z. B. Salpetersäure können die sich bildende Eisenoxydulverbindung in die höhere Oxydationsstufe — die des Eisenoxyds Fe^2O^3 — überführen, was aber schon als weitere Reaktionsphase zu betrachen ist. Die Fähigkeit sich in schwacher Salpetersäure leicht zu lösen verliert das Eisen, wenn es in starke rauchende Salpetersäure getaucht wird; es erscheint danach sogar als unlöslich auch in anderen Säuren, so lange der durch die Einwirkung der starken Salpetersäure entstandene Ueberzug nicht mechanisch entfernt wird. Es ist dies der sogenannte passive Zustand des Eisens. Die **Passivität** des Eisens wird durch die Bildung einer oberflächlichen Oxydschicht bedingt, welche durch Einwirkung der in der rauchenden Salpetersäure enthaltenen niederen Stickstoffoxyde auf das Eisen entsteht [16]). Starke, von diesen niederen Oxyden freie Salpetersäure macht das Eisen nicht passiv; aber schon ein Zusatz von Alkohol oder eines anderen Reduktionsmittels, welches die Bildung dieser Oxyde veranlasst, genügt, um der Salpetersäure diese Eigenschaft zu verleihen. Das passive Eisen wird z. B. zu galvanischen Elementen verwendet.

Das Eisen verbindet sich leicht mit verschiedenen Metalloiden, z. B. mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel und selbst mit Phosphor und Kohlenstoff; dagegen ist seine Fähigkeit mit Metallen in Verbindung zu treten nur wenig entwickelt, d. h. es bildet schwer Legirungen. Quecksilber, das auf die meisten Metalle einwirkt, zeigt auf das Eisen unmittelbar keine Einwirkung. Das zu den Elektrisirmaschinen benutzte **Eisenamalgam** — eine Lösung von Eisen in Quecksilber — lässt sich nur durch Einwirken von Natriumamalgam auf die Lösung eines Eisenoxydulsalzes darstellen, indem das sich hierbei reduzirende Eisen von dem Quecksilber gelöst wird.

Beim Einwirken auf Säuren bildet das Eisen Eisenoxydulsalze vom Typus FeX^2, welche an der Luft und in Gegenwart von Oxydationsmitteln allmählich in Eisenoxydsalze FeX^3 übergehen.

---

15) Hierbei kann aber auch (wenn alles Eisen sich löst und Kupferoxydsalz im Ueberschuss vorhanden ist) Eisenoxydsalz entstehen, da Kupferoxydsalze durch Eisenoxydulsalze reduzirt werden.

16) Reduzirtes Eisenpulver verhält sich zu Salpetersäure vom spez. Gew. 1,37 passiv, doch beim Erwärmen unterliegt es der Einwirkung der Säure. Saint-Edme erklärt die Passivität des Eisens (und Nickels) durch eine oberflächliche Bildung von Stickstoffeisen, denn er beobachtete, dass passives Eisen beim Glühen im Wasserstoffstrome NH^3 ausscheidet.



Diese Fähigkeit des Uebergehens von Oxydul in Oxyd ist im Eisenoxydulhydrate noch viel mehr entwickelt. Setzt man zu einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder Eisenvitriol [17]), $FeSO^4$, ein Alkali zu, so entsteht ein weisser Niederschlag von **Eisenoxydulhydrat** FeH^2O^2, das aber an der Luft in Folge von stattfindender Oxydation rasch grünlich, dann immer dunkler und zuletzt braun wird. Im Wasser ist das Eisenoxydulhydrat kaum löslich, dennoch reagirt die Lösung deutlich alkalisch, da dasselbe ein ziemlich energisch wirkendes basisches Oxyd ist. Jedenfalls wirkt das Eisenoxydul viel energischer als das Eisenoxyd, so dass beim Versetzen eines Lösungsgemisches von Oxydul- und Oxydsalz mit Ammoniak zunächst nur Eisenoxyd ausfällt. In Wasser susspendirtes kohlensaures Baryum $BaCO^3$ wirkt in der Kälte auf Eisenoxydulsalze nicht ein, d. h. es führt dieselben nicht in kohlensaures Eisenoxydul über, dagegen schlägt es aus Eisenoxydsalzen das Eisen vollständig als Oxyd nieder: $Fe^2Cl^6 + 3BaCO^3 + 3H^2O = Fe^2O^3 + 3H^2O + 3BaCl^2 + 3CO^2$. Beim Kochen von Eisenoxydulhydrat mit einer Lösung von Aetzkali zersetzt sich das Wasser

---

17) Der grüne **Eisenvitriol** oder schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenoxydulsulfat) krystallisirt aus seinen Lösungen, analog dem Bittersalze mit sieben Molekeln Wasser $FeSO^47H^2O$. Dieses Salz entsteht nicht nur beim Einwirken von Eisen auf Schwefelsäure, sondern auch beim Einwirken von Feuchtigkeit und Luft auf Eisenkiese, namentlich wenn diese vorher geröstet werden ($FeS^2 + O^2 = FeS + SO^2$), da das beim Rösten entstehende Schwefeleisen aus feuchter Luft leicht Sauerstoff aufnimmt ($FeS + O^4 = FeSO^4$). Eisenvitriol wird überhaupt sehr häufig als Nebenprodukt gewonnen. Wie alle Eisenoxydulsalze, besitzt der Eisenvitriol eine blassgrüne Farbe, die in Lösung kaum zu bemerken ist. Unverändert lässt er sich nur unter vollständigem Ausschluss der Luft aufbewahren, welche am besten durch Schwefligsäuregas oder Aether zu verdrängen ist. Das Gas SO^2 verhindert die Oxydation, indem es dem etwa entstehenden Oxyde Fe^2O^3 Sauerstoff entzieht und hierbei selbst in Schwefelsäure übergeht. An der Luft absorbirt der Eisenvitriol Sauerstoff und nimmt eine braune Färbung an, indem er theilweise in Eisenoxydsalz übergeht. Da hierbei ein Theil des entstehenden Eisenoxyds im freien Zustande auftritt: $6FeSO^4 + O^3 = 2Fe^2(SO^4)^3 + Fe^2O^3$, so ist der braun gewordene Eisenvitriol im Wasser nicht mehr vollständig löslich. Um letzteren wieder in schwefelsaures Eisenoxydul überzuführen, muss man etwas Schwefelsäure und Eisen zusetzen und das Gemisch kochen: $Fe^2(SO^4)^3 + Fe = 3FeSO^4$. Ueber die Löslichkeit des Eisenvitriols in Wasser vergl. Kap. I Anm. 24.

Der Eisenvitriol wird in der Technik sehr häufig angewandt, z. B. zur Darstellung der Nordhäuser Schwefelsäure, der Eisenmennige, sodann als Reduktionsmittel (zur Reduktion des Indigblaus) und überhaupt als billigstes Eisensalz zur Darstellung der anderen Verbindungen des Eisens. Auch eignet er sich sehr gut als Desinfektionsmittel.

Die anderen Eisenoxydulsalze (das weiter beschriebene Blutlaugensalz ausgenommen) finden nur eine beschränkte Anwendung, so dass hier nur noch das **Eisenchlorür** zu erwähnen ist, das im krystallinischen Zustande die Zusammensetzung $FeCl^24H^2O$ besitzt. Man erhält es sehr leicht durch Einwirken von Salzsäure auf Eisen. In wasserfreiem Zustande $FeCl^2$ entsteht es beim Einwirken von Chlorwasserstoffgas auf metallisches Eisen bei Rothglühhitze; hierbei sublimirt es in farblosen Würfeln.

unter Ausscheidung von Wasserstoff und das Eisenoxydul wird oxydirt. Die Eisenoxydulsalze ähneln in allen Beziehungen den Salzen des Magnesiums und des Zinks, mit welchen sie isomorph sind; dagegen unterscheidet sich das Eisenoxydulhydrat durch seine Unlöslichkeit in Aetzkali und in Ammoniak. Uebrigens wird in Gegenwart eines Ueberschusses an Ammoniaksalzen das Eisen durch ätzende und kohlensaure Alkalien nicht vollständig gefällt, was auf die Bildung von Ammoniumdoppelsalzen hinweist[18]). Die Eisenoxydulsalze besitzen eine **grünliche**, jedoch keine intensive Farbe und geben auch nur schwach grün gefärbte Lösungen; die Eisenoxydsalze sind **braun** oder rothbraun. Infolge ihrer grossen Oxydationsfähigkeit erscheinen die Eisenoxydulsalze als energische Reduktionsmittel; sie reduziren z. B. Goldchlorid $AuCl^3$ zu metallischem Golde, führen Salpetersäure in niedere Stickstoffoxyde über und die höheren Oxydationstufen des Mangans in niedere. Diese Reaktionen verlaufen besonders gut in Gegenwart eines Ueberschusses an Säure, was dadurch bedingt wird, dass das Eisenoxydul FeO bei der Reduktion in Eisenoxyd Fe^2O^3 übergeht, welches zur Bildung eines neutralen Salzes mehr Säure erfordert, als das Eisenoxydul. Neutrales schwefelsaures Eisenoxydul z. B., $FeSO^4$, enthält auf 1 Atom Eisen 1 Atom Schwefel, während im schwefelsauren Eisenoxyde $Fe^2(SO^4)^3$ auf 1 Eisenatom $1^1/_2$ Atome Schwefel in Form der Elemente der Schwefelsäure kommen [19]).

18) Analog dem Bittersalze bildet auch das schwefelsaure Eisenoxydul leicht Doppelsalze, z. B. $N^2H^8SO^4FeSO^46H^2O$. Dieses Doppelsalz ist an der Luft viel beständiger, als der Eisenvitriol.

19) An der Luft geht das Eisenoxydul nicht vollständig in Oxyd über; meistens entsteht hierbei das **magnetische Eisenoxyd**, welches aus äquivalenten Mengen von Oxydul und Oxyd besteht: $FeOFe^2O^3 = Fe^3O^4$. Dasselbe findet sich in der Natur als Magneteisenstein und ist im Eisenhammerschlag enthalten. Es entsteht auch beim Glühen der meisten Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze an der Luft, z. B. des kohlensauren Eisenoxyduls, das hierbei die Elemente der Kohlensäure verliert. Den Namen verdankt es seinen magnetischen Eigenschaften, die es jedoch nicht immer besitzt. Beim Lösen des Eisenoxyduloxyds in Säuren, die nicht oxydirend wirken, z. B. in Salzsäure, entsteht zunächst nur Eisenoxydulsalz, während Eisenoxyd zurückbleibt, welches sich jedoch gleichfalls lösen kann. Man erhält das Eisenoxyduloxyd am besten durch Einwirken von Ammoniak auf ein Gemisch von Eisenoxydul- und Eisenoxydsalz, wenn man dieses Gemisch in Ammoniak giesst, nicht umgekehrt, denn sonst fällt zuerst nur Eisenoxydul und zuletzt Eisenoxyd aus. Das gefällte Eisenoxyduloxyd erscheint als eine intensiv grüne Verbindung, die beim Trocknen ein schwarzes Pulver bildet. Es existiren auch andere Verbindungen von Eisenoxydul mit Eisenoxyd, sowie auch Verbindungen von Eisenoxyd mit anderen Basen. Beim Glühen von Eisen unter Luftzutritt entstehen z. B. Verbindungen von 4 Molekeln Eisenoxydul mit 1 Molekel Eisenoxyd und von 6 Molekeln Oxydul mit 1 Molekel Oxyd, welche gleichfalls magnetische Eigenschaften besitzen. Eine analoge Zusammensetzung besitzt die Verbindung $MgOFe^2O^3$. Leitet man Chlorwasserstoffgas über ein glühendes Gemisch von Eisenoxyd mit Magnesia, so entsteht diese Verbindung, neben krystallinischem Magnesiumoxyd, in schwarzen, glänzenden oktaëdrischen Krystallen. Dieselbe ist ein Analogon der Aluminate, z. B. des Spinells.

Das einfachste Oxydationsmittel zur Umwandlung von Eisenoxydulsalzen in Eisenoxydsalze ist das Chlor in Gegenwart von Wasser, z. B.: $2FeCl^2+Cl^2=Fe^2Cl^6$ oder im Allgemeinen: $2FeO+Cl^2+H^2O=Fe^2O^3+2HCl$. Zur Ausführung dieser Oxydation setzt man der Lösung eines Eisenoxydulsalzes Berthollet's Salz und Salzsäure zu, durch deren Wechselwirkung Chlor entwickelt wird. In derselben Weise, jedoch langsamer wirkt Salpetersäure ein. Vollständig und rasch lassen sich Eisenoxydulsalze in Gegenwart von Säure durch einige höhere Oxydationsstufen von Metallen oxydiren, z. B. durch Chromsäure oder Uebermangansäure $HMnO^4$. Die Reaktion: $10FeSO^4+2KMnO^4+8H^2SO^4=5Fe^2(SO^4)^3+2MnSO^4+K^2SO^4+8H^2O$ lässt sich leicht nach der Farbenänderung der Lösung verfolgen, denn die tiefrothe Lösung des übermangansauren Kaliums entfärbt sich sofort, wenn sie in Gegenwart von Säure zu einer Eisenoxydulsalzlösung gegossen wird und die Flüssigkeit nimmt erst dann eine rothe Färbung an, wenn durch $KMnO^4$ alles FeO in Fe^2O^3 übergeführt ist.

Beim Einwirken von Oxydationsmitteln gehen also Eisenoxydulsalze in Eisenoxydsalze über, während Reduktionsmittel Eisenoxydsalze in Eisenoxydulsalze überführen. Zur vollständigen Reduktion lässt sich z. B. Schwefelwasserstoff anwenden: $Fe^2Cl^6+H^2S=2FeCl^2+2HCl+S$, hierbei scheidet sich freier Schwefel aus. In ähnlicher Weise wirkt unterschwefligsaures Natrium: $Fe^2Cl^6+Na^2S^2O^3+{}^2O=2FeCl^2+Na^2SO^4+2HCl+S$. Metallisches Eisen oder Zink oder Natriumamalgam wirken in Gegenwart von Säuren durch den Wasserstoff, den sie entwickeln, gleichfalls reduzirend ein [20]). Es ist dies die beste Methode zur Umwandlung von Eisenoxydsalzen in Eisenoxydulsalze, z. B.: $Fe^2Cl^6+Zn=2FeCl^2+ZnCl^2$. Auf diese Weise **lassen sich** immer **Eisenoxydsalze in Oxydulsalze und umgekehrt überführen** [21]).

---

20) Eisenoxyd wird durch Kupfer und Kupferoxydul gleichfalls zu Oxydul reduzirt: $Fe^2O^3+Cu=2FeO+CuO$ und $Fe^2O^3+Cu^2O=2FeO+2CuO$. Auf dieser Reaktion beruht ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Kupfers nach der Menge des entstehenden Eisenoxydulsalzes. Zur vollständigen Oxydation des Kupfers muss ein Ueberschuss von Eisenoxydsalz vorhanden sein. Wir haben es hier mit einer umkehrbaren Reaktion zu thun, denn Eisenoxydul und dessen Salze reduziren in Gegenwart von Alkalien Kupferoxyd zu Oxydul und sogar zu Kupfer, wie dies aus den Beobachtungen von Löwel, Knop und and. hervorgeht.

21) Die vollständige Umwandlung eines Eisenoxydulsalzes in Oxydsalz erkennt man am besten mit Hilfe von rothem Blutlaugensalz $FeK^3C^6N^6$ und Rhodankalium KCNS. Mit Eisenoxydulsalzen gibt rothes Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag von der Zusammensetzung $Fe^5C^{12}N^{12}$, während mit Eisenoxydsalzen nur eine braune Färbung entsteht. Um daher festzustellen, dass ein Eisenoxydulsalz vollständig oxydirt ist, bringt man einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung auf Papier oder auf einen weissen Porzellangegenstand und fügt einen Tropfen rothen Blutlaugensalzes hinzu. Wenn sich hierbei nun keine blaue Färbung bemerken lässt, so ist die Umwandlung des Eisenoxyduls in Oxyd vollständig. Rhodankalium bildet nur

Das **Eisenoxyd**, Fe^2O^3, findet sich in der Natur und lässt sich in Form eines rothen Pulvers nach verschiedenen Methoden darstellen. Es entsteht z. B. beim Glühen von Eisenvitriol und wird dann unter der Bezeichnung Colcothar oder **Eisenmennige** als rothe Oelfarbe hauptsächlich zum Anstreichen von Dächern benutzt. Als feines Pulver dient es zum Poliren von Glas, von Gegenständen aus Stahl und anderen Metallen. Beim Glühen eines Gemisches von Eisenvitriol mit überschüssigem Kochsalz erhält man das Eisenoxyd in dunkelvioletten Krystallen, welche einigen natürlich vorkommenden Modifikationen dieser Verbindung ähnlich sind. Auch beim Rösten von Eisenkies zur Darstellung von Schwefligsäuregas entsteht Eisenoxyd. Beim Versetzen der Lösung eines Eisenoxydsalzes mit einem Alkali fällt ein brauner Niederschlag von Eisenoxydhydrat aus, welches beim Erhitzen (nach Tomasi sogar schon beim Kochen der Flüssigkeit, also bei etwa 100°) leicht Wasser ausscheidet und in rothes wasserfreies Eisenoxyd übergeht. Reines Eisenoxyd besitzt keine magnetischen Eigenschaften, wenn es aber bis zur Weissgluth erhitzt wird, so scheidet es Sauerstoff aus und geht in das magnetische Oxyd über. Stark geglühtes wasserfreies Eisenoxyd löst sich nur schwer in Säuren (doch lässt es sich durch konzentrirte Säuren unter Erwärmen und durch Zusammenschmelzen mit $KHSO^4$ in Lösung bringen), während wasserhaltiges Eisenoxyd, welches aus seinen Salzen durch Alkalien gefällt wird, in Säuren sehr leicht löslich ist. Das durch Fällung entstehende **Eisenoxydhydrat** besitzt die Zusammensetzung $2Fe^2O^3$ $3H^2O$ oder $Fe^4H^6O^9$. Beim Entwässern dieses gewöhnlichen Hydrats (durch Erwärmen auf 100°) tritt ein Moment ein, in welchem dasselbe erglüht, also eine gewisse Wärmemenge verliert. Dieses Selbsterglühen wird durch eine innere Umlagerung bedingt, welche bei der Umwandlung des (in Säuren) leicht löslichen Zustandes in den schwer löslichen stattfindet, nicht aber durch den Verlust an Wasser, denn die Umwandlung erleidet auch das wasserfreie Oxyd. Ausserdem existirt noch ein Eisenoxydhydrat, das in Säuren ebenso schwer löslich ist, wie das stark geglühte wasserfreie Eisenoxyd. Dieses Hydrat unterliegt, wenn es sein Wasser verliert, keinem Selbsterglühen, da hierbei nicht die innere Umlagerung (Verlust an Energie oder Wärme) erfolgt, welche in dem gewöhnlichen Eisenoxyde vor sich geht. Die Zusammensetzung des in Säuren schwer löslichen Eisenoxydhydrates ist $Fe^2O^3H^2O$. Es entsteht bei andauernden Kochen von mit Wasser zusammengeschütteltem Ei-

---

mit Eisenoxydsalzen eine intensiv rothe Färbung und zwar selbst dann, wenn die Lösung des Salzes äusserst verdünnt ist. Die vollständige Reduktion eines Eisenoxydsalzes zu Oxydulsalz erkennt man daher auf dieselbe Weise, indem man einen der Lösung entnommenen Tropfen mit Rhodankalium prüft: wenn ausschliesslich Eisenoxydulsalz vorhanden ist, so darf hierbei keine Rothfärbung eintreten.



senoxydhydrat, das man durch Oxydation von Eisenoxydul dargestellt, und allem Ausscheine nach zuweilen auch beim Kochen des gewöhnlichen Eisenoxydhydrates nach langem Stehen. Die Umwandlung des einen Hydrates in das andere lässt sich an der Farbe erkennen, denn das leicht lösliche Hydrat zeigt einen rothen und das schwer lösliche einen gelblichen Farbenton [22]).

Dem Eisenoxyde entsprechen die normalen Salze von der Zusammensetzung Fe^2X^6, z. B. das leicht flüchtige **Eisenchlorid**, Fe^2Cl^6, das wasserfrei durch Einwirken von Chlor auf erhitztes Eisen dargestellt wird [23]). Das normale **salpetersaure Eisenoxyd**,

---

22) Die beiden **Eisenoxydhydrate** charakterisiren sich nicht nur durch die oben angeführten Unterschiede, sondern auch dadurch, dass das erste mit gelbem Blutlaugensalze, $K^4FeC^6N^6$, sofort eine durch die Bildung von Berlinerblau bedingte blaue Färbung gibt, während das zweite mit dem Salze nicht in Reaktion tritt. Das Hydrat $2Fe^2O^33H^2O$ löst sich schon bei Zimmertemperatur vollständig in Salpeter-, Salzsäure und auch in anderen Säuren, während das Hydrat $Fe^2O^3H^2O$ hierbei nur eine trübe rothbraune Flüssigkeit gibt, welcher die den Eisenoxydsalzen eigenen Reaktionen abgehen (Péan de St.-Giles, Scheurer-Kestner). Es liegt hier also eine kolloidale Lösung (ein Hydrosol) vor, welche dem Thonerde-Hydrosol vollständig entspricht (Kap. 17).

Die weinrothe Lösung des gewöhnlichen Eisenoxydhydrates in Essigsäure zeigt alle Reaktionen, welche den Eisenoxydsalzen eigen sind. Wenn man aber diese (bei Zimmertemperatur erhaltene) Lösung zum Sieden erhitzt, so wird die Färbung derselben immer intensiver, es tritt der Essigsäuregeruch auf und die Lösung enthält dann eine neue Modifikation des Eisenoxyds. Bei fortgesetztem Kochen verflüchtigt sich die Essigsäure und modifizirtes Eisenoxydhydrat fällt aus. Wenn man die Verdunstung der Essigsäure (durch Anwendung eines verschlossenen Gefässes) verhindert und das Kochen längere Zeit hindurch fortsetzt, so geht das Eisenoxydhydrat vollständig in die unlösliche Modifikation über und wird dann als solche beim Versetzen der Lösung (des erhaltenen Hydrosols) mit einem Alkali vollständig niedergeschlagen. Dieses Verhalten benutzt man zum Ausscheiden des Eisenoxyds aus den Lösungen seiner Salze.

Das ganze Verhalten des Eisenoxyds (seine kolloidalen Eigenschaften, die verschiedenen Modifikationen, die Bildung von Doppelsalzen) weist darauf hin, dass es ebenso wie Kieselerde, Thonerde, Bleihydroxyd und ähnl. polymerisirt ist, d. h. die Zusammensetzung $(Fe^2O^3)^n$ besitzt.

23) Von den Verbindungen des Eisenoxydes wird das **Eisenchlorid**, Fe^2Cl^6, am häufigsten benutzt (in der Medizin zum Beizen, als blutstillendes Mittel u. s. w., oleum Martis). Dasselbe entsteht z. B. in der Lösung von $2Fe^2O^33H^2O + 12HCl$; in wasserfreiem Zustande erhält man es durch Einwirken von Chlor auf erhitztes Eisen. Letzteres wird zu diesem Zwecke in einem Porzellanrohr in einem Chlorstrome geglüht; das hierbei entstehende Eisenchlorid sublimirt in glänzenden violetten Schüppchen, die an der Luft leicht Feuchtigkeit anziehen und beim Erhitzen mit Wasser krystallinisches Eisenoxyd und Chlorwasserstoff bilden: $Fe^2Cl^6 + 3H^2O = 6HCl + Fe^2O^3$. Das Eisenchlorid ist so leicht flüchtig, dass seine Dampfdichte bestimmt werden kann; dieselbe beträgt bei 440° im Verhältniss zu Wasserstoff 164,0 und der Formel Fe^2Cl^6 entspricht die Dichte 162,5. In Wasser löst es sich zu einer braunen Flüssigkeit, bei deren Verdunsten und Abkühlen sich Krystalle ausscheiden, die 6 oder 12 Molekeln Krystallisationswasser enthalten. Auch in Weingeist und in Aether ist das Eisenchlorid (analog dem $MgCl^2$ und and.) löslich; die Lösungen in den beiden letzteren Lösungsmitteln werden beim Einwirken der Sonnenstrahlen entfärbt, wobei Eisenchlorür $FeCl^2$ ausfällt, während Chlor entweicht. Wässrige

$Fe^2(NO^3)^6$ erhält man durch Auflösen von Eisen in überschüssiger Salpetersäure unter möglichster Vermeidung von Erwärmen [24].

Eisenchlorid-Lösungen zersetzen sich beim längeren Aufbewahren, indem sie einen Niederschlag von basischem Salze ausscheiden; dieses weist auf die Unbeständigkeit des Eisenchlorids und anderer Eisenoxydsalze hin. In Doppelsalzen ist dagegen das Eisenchlorid, wie auch alle Eisenoxydsalze und wie die Salze vieler anderen schwachen Basen, viel beständiger. Kalium- und Ammoniumchlorid bilden mit Eisenchlorid schöne, rothe Krystalle eines Doppelsalzes von der Zusammensetzung $Fe^2Cl^6 4KCl 2H^2O$. Beim Eindampfen seiner Lösung zersetzt sich dieses Doppelsalz unter Ausscheidung von Kaliumchlorid.

24) Die neutralen Eisenoxydsalze werden durch Erhitzen und selbst durch Wasser zersetzt und in basische Salze übergeführt, welche sich nach verschiedenen Methoden darstellen lassen. Gewöhnliches Eisenoxydhydrat löst sich in $Fe^2(NO^3)^6$-Lösungen, wenn diese die doppelte Eisenmenge enthalten: Fe^2O^3 (als Hydrat) $+ 2Fe^2(NO^3)^6 = 3Fe^2O(NO^3)^4$. Das entstehende basische Salz entspricht dem Typus Fe^2OX^4 und enthält wahrscheinlich Wasser. Bei Anwendung grösserer Mengen von Eisenoxyd entstehen unlösliche basische Salze mit verschiedenem Gehalte an Eisenoxyd. Beim Kochen der Lösung von basischem salpetersaurem Eisenoxyd z. B. scheidet sich ein Niederschlag von der Zusammensetzung $4(Fe^2O^3) 2(N^2O^5) 3H^2O$ aus, der wahrscheinlich aus $2Fe^2O^2(NO^3)^2 + (Fe^2O^3)^2 3H^2O$ besteht. Wenn eine Lösung von basisch-salpetersaurem Eisenoxyd in einem zugeschmolzenen Rohre in siedendem Wasser erhitzt wird, so erleidet die Farbe der Lösung dieselbe Aenderung, wie die einer Lösung von Eisenoxyd in Essigsäure. Beim Oeffnen des Rohres macht sich sofort der Salpetersäure-Geruch bemerkbar und wenige Tropfen eines Alkalis genügen zur Fällung der unlöslichen Modifikation des Eisenoxydhydrats.

Das neutrale **orthophosphorsaure Eisenoxyd** löst sich in Schwefel-, Salzsäure und ähnlichen Säuren, nicht aber in Essigsäure. Im wasserfreien Zustande besitzt es die Zusammensetzung $FePO^4$, da die Phosphorsäure drei Wasserstoffatome enthält, welche das Eisen, wenn es ein Oxydsalz bildet, zu ersetzen vermag. Zur Darstellung dieses Salzes muss man vom essigsauren Eisenoxyd ausgehen, welches beim Versetzen seiner Lösung mit Na^2HPO^4 einen weissen Niederschlag von $FePO^4$ gibt, der Wasser enthält (wenn die Lösung gekocht wird $2H^2O$). Am besten verfährt man in der Weise, dass man eine Fe^2Cl^6-Lösung mit überschüssigem essigsaurem Natrium vermischt (welches zuerst und nicht später zugesetzt werden muss), wobei die rothgelbe Lösung eine intensiv braune Farbe annimmt, welche die Bildung von essigsaurem Eisenoxyd anzeigt, und nun Na^2HPO^4 zusetzt, dann fällt direktphosphorsaures Eisenoxyd, $FePO^4$, als weisser, gallertartiger Niederschlag aus. Uebergiesst man letzteren mit einer Lösung von Orthophosphorsäure, so entsteht das krystallinische saure Salz $FeH^3(PO^4)^2$. Bei einem Ueberschuss an Eisenoxyd (und nicht an Phosphorsäure) bildet sich ein Niederschlag von basischem Salze. Wenn eine Lösung von $FePO^4$ in HCl mit NH^3 versetzt und gekocht wird, so fällt ein Salz aus, das nachdem es mit Wasser gut ausgewaschen und geglüht worden ist, die Zusammensetzung $Fe^4P^2O^{11}$, d. h. $(Fe^2O^3)^2(P^2O^5)$ besitzt. Im wasserhaltigen Zustande kann man dieses Salz als Eisenoxydhydrat $Fe^2(OH)^6$, in welchem $(HO)^3$ durch die äquivalente Gruppe PO^4 ersetzt sind, betrachten. Wenn eine Lösung, die ein Eisenoxydsalz im Ueberschusse und Phosphorsäure enthält, mit Ammoniak versetzt wird, so entsteht immer ein Niederschlag, in den alle Phosphorsäure übergeht.

Als eine schwache Base zeichnet sich das Eisenoxyd noch durch die leichte Bildung von Doppelsalzen aus; die Zusammensetzung des Kalium-**Eisenalauns** ist z. B. $Fe^2(SO^4)^3K^2SO^4 24H^2O$ oder $FeK(SO^4)^2 12H^2O$. Derselbe bildet sich in farblosen oder schwach rosafarbigen, grossen Oktäedern beim Vermischen der Lösungen von schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Eisenoxyd $Fe^2(SO^4)^3$; letzteres bereitet man durch Auflösen von Eisenoxyd in Schwefelsäure.

Lässt man die braune Lösung unter einem Rezipienten über Schwefelsäure verdunsten, so krystallirt das neutrale Salz $Fe^2(NO^3)9H^2O$ in gut ausgebildeten, vollständig farblosen Krystallen[25]), welche an der Luft zerfliessen, bei 35° schmelzen, sich lösen und durch Wasser zersetzt werden. Dass das Salz beim Lösen in der That zersetzt wird, erkennt man an der Entstehung einer braunen Lösung, aus welcher sich nur ein basisches Salz ausscheiden lässt. Das neutrale salpetersaure Eisenoxyd zersetzt sich auch beim Erhitzen auf 130°. Dieses Verhalten benutzt man zur Trennung des Eisens (sowie einiger anderer Oxyde von der Form R^2O^3) von vielen anderen Basen (RO), deren salpetersaure Salze viel beständiger sind.

Ausser dem Oxyde und Oxydule bildet das Eisen noch eine Oxydationsstufe, welche im Vergleich mit dem Oxyde die doppelte Sauerstoffmenge enthält, aber so unbeständig ist, dass sie sich weder im freien Zustande noch als Hydrat darstellen lässt; wenn die Bedingungen zu den doppelten Umsetzungen eintreten, unter denen dieses Oxyd entstehen kann, so zerfällt es sofort in Sauerstoff und Eisenoxyd. Es existirt nur in Gegenwart von Alkalien, mit denen es Salze bildet, die jedoch deutlich alkalisch reagiren; folglich besitzt dieses Oxyd nur schwache Säureeigenschaften. Beim Glühen von fein vertheilten Eisen mit Salpeter oder Berthollet'schem Salze entsteht das Kaliumsalz von der Zusammensetzung K^2FeO^4, so dass das entsprechende Hydrat — die **Eisensäure** — die Zusammensetzung H^2FeO^4 haben muss. Das Anhydrid entspricht also der Formel FeO^3 oder Fe^2O^6. Die freie Eisensäure müsste beim Vermischen des eisensauren Kaliums mit einer Säure entstehen, aber sie zersetzt sich hierbei sofort unter Entwickelung von Sauerstoff: $2K^2FeO^4+5H^2SO^4=2K^2SO^4+Fe^2(SO^4)^3+5H^2O+O^3$. Wenn man nur wenig Säure anwendet oder die K^2FeO^4-Lösung mit einem anderen Metallsalze erwärmt, so scheidet sich Eisenoxyd aus: $2CuSO^4+2K^2FeO^4=2K^2SO^4+O^3+Fe^2O^3+2CuO$. Beide Oxyde scheiden sich natürlich als Hydrate aus. Aus der angeführten Re-

25) Alle neutralen Eisenoxydsalze sind wie es scheint farblos, so dass die braune Farbe ihrer Lösungen wol den basischen Eisenoxydsalzen eigen sein muss. Als bemerkenswerthes Beispiel einer scheinbaren Farbenänderungen müssen die oxalsauren Salze des Eisenoxyduls und Oxyds angeführt werden. Ersteres zeigt im trocknen Zustande eine gelbe Farbe, obgleich Eisenoxydulsalze gewöhnlich grün sind, während letzteres (das oxalsaure Eisenoxyd) farblos oder schwach grün gefärbt ist. Beim Auflösen in Wasser zersetzt sich nun das neutrale oxalsaure Eisenoxyd, wie viele andere Salze, wahrscheinlich in freie Säure und basisches Salz, welches eine braune Lösung gibt. Der beinahe farblose Eisenalaun wird gleichfalls leicht durch Wasser zersetzt. Die Erforschung der Erscheinungen, welche dem salpetersauren Eisenoxyde eigen sind, müsste meiner Ansicht nach für die Untersuchungen der wässrigen Lösungen der Salze im Allgemeinen von grossem Nutzen sein. Das oxalsaure Eisenoxydul, sowie das Kaliumdoppelsalz desselben wirken wie starke Reduktionsmittel und werden daher in der Photographie (als Entwickler) benutzt.



aktion geht hervor, dass nicht nur das Hydrat H^2FeO^4, sondern auch die ihm entsprechenden Salze der Schwermetalle durch doppelte Umsetzungen nicht zu erhalten sind. Eine K^2FeO^4-Lösung wirkt offenbar wie ein starkes Oxydationsmittel, indem sie z. B. MnO in MnO^2, SO^2 in SO^3, $C^2H^2O^4$ in CO^2 u. s. w. überführt [26]).

Das Eisen bildet also die folgenden Oxydationsstufen: RO, R^2O^3 und RO^3; es wären noch die intermediären Oxyde RO^2 und R^2O^5 zu erwarten, welche jedoch für das Eisen nicht bekannt sind. Die niedrigste Oxydationsstufe des Eisens besitzt einen deutlich basischen Charakter, die höchste einen schwach sauren; im freien Zustande ist nur das Oxyd Fe^2O^3 beständig, während das Oxydul FeO Sauerstoff absorbirt und FeO^3 Sauerstoff ausscheidet. Dasselbe Verhalten zeigen auch andere Elemente: der Charakter eines Elementes wird durch die relative Beständigkeit seiner Oxydationsstufen bedingt. Dem Eisenoxydule entsprechen die Salze FeX^2, dem Oxyde die Salze FeX^3 oder Fe^2X^6 und in der Eisensäure tritt der Typus FeX^6 auf, da ihr Kaliumsalz $FeO^2(KO)^2$ den Salzen K^2SO^4, K^2MnO^4, K^2CrO^4 u. s. w. entspricht. Das Eisen bildet also Verbindungen vom Typus FeX^2,FeX^3 und FeX^6. Letzterer tritt jedoch, wie auch der Typus NX^5, nicht isolirt auf, sondern nur, wenn die X verschiedenartig sind, z. B. beim Stickstoff als $NO^2(HO)$,NH^4Cl u. s. w., beim Eisen als $FeO^2(OK)^2$. Da folglich der Typus FeX^6 dennoch vorkommt, so sind FeX^2 und FeX^3 als solche Verbindungen wie NH^3 zu betrachten, welche Additionsprodukte bis zu FeX^6 und weiter bilden können; es offenbart sich dies in der Fähigkeit der Eisenoxydul- und Oxydsalze zur Bildung von Verbindungen mit Krystallisationswasser, von Doppelsalzen und von basischen Salzen. deren Beständigkeit durch die Eigenschaften der sich mit FeX^2 und FeX^3 verbindenden Elemente bedingt wird. Diese Komplizirung des Typus tritt schon bei der Bildung der Molekel Fe^2Cl^6 an Stelle von $FeCl^3$ ein. Es lassen sich daher komplizirte Verbindungen erwarten, die dem Oxydule und Oxyde des Eisens entsprechen werden. Ein besonderes Inte-

---

26) Beim Einleiten von Chlor in konzentrirte Kalilauge, in welcher Eisenoxydhydrat suspendirt ist, nimmt die trübe Flüssigkeit bald eine dunkle granatrothe Farbe an und enthält dann eisensaures Kalium: $10KHO+Fe^2O^3+3Cl^2=2K^2FeO^4+6KCl+5H^2O$. Durch überschüssiges Chlor wird das eisensaure Kalium wieder zersetzt; es ist jedoch unbekannt, in welcher Weise; wahrscheinlich bilden sich Fe^2Cl^6 und Berthollet'sches Salz. Bemerkenswerth ist noch die Bildung des eisensauren Kaliums beim Einwirken des galvanischen Stromes (von 6 Grove'schen Elementen) auf konzentrirte Kalilauge, wenn als positive Elektrode Gusseisen benutzt und die negative Elektrode aus Platin mit einem thönernen Cylinder umgeben wird. Der Sauerstoff, der sich am Eisen ausscheiden müsste, wirkt oxydirend und bedingt die Bildung der dunkelfarbigen Lösung von K^2FeO^4. Das Gusseisen kann hierbei nicht durch Stabeisen ersetzt werden.



resse bietet unter denselben die Reihe der Cyanverbindungen, deren Bildung und Charakter nicht nur durch die Eigenschaft des Eisens Verbindungen von komplizirtem Typus zu bilden, sondern auch durch dieselbe Eigenschaft der Cyanverbindungen, die als Nitrile (Kap. 9.) eine deutliche entwickelte Fähigkeit sich zu polymerisiren und überhaupt komplexe Verbindungen zu bilden besitzen, bedingt werden.

Unter den **Cyanverbindungen des Eisens** sind als dem Oxydule und Oxyde entsprechend zwei Stufen zu erwarten: $Fe(CN)^2$ und $Fe(CN)^3$. In Wirklichkeit existiren noch viele andere, viel komplizirtere, intermediäre Verbindungen, welche den mit Cyanmetallen so leicht entstehenden Doppelsalzen entsprechen. Allgemein bekannt sind die beiden folgenden sehr beständigen, leicht darzustellenden und häufig angewandten Doppelsalze: das **Kalium-Eisencyanür** oder das **gelbe Blutlaugensalz** (Ferrocyankalium)[26 bis]) — ein Doppelsalz von Cyankalium und von dem Eisenoxydule entsprechendem Eisencyanür, FeC^2N^24KCN; es krystallisirt mit drei Molekeln Wasser, $K^4FeC^6N^63H^2O$. Das **Kalium-Eisencyanid** oder das **rothe Blutlaugensalz** oder **Gmelin's Salz**, (Ferricyankalium) enthält gleichfalls Cyankalium und Eisencyanid, das dem Eisenoxyde entspricht, seine Zusammensetzung ist $Fe(CN)^33KCN$ oder $K^3FeC^6N^6$ und seine Krystalle enthalten kein Wasser. Es unterscheidet sich von dem gelben Blutlaugensalze durch den Gehalt von nur drei und nicht vier Kaliumatomen und wird aus diesem Salze durch Einwirken von Chlor gewonnen, das letzterem ein Kaliumatom entzieht. Diesen beiden Doppelsalzen entspricht eine ganze Reihe anderer **Eisencyanverbindungen.**

Zunächst soll darauf aufmerksam gemacht werden, dass keines der gewöhnlichen Reagentien weder mit dem gelben, noch mit dem rothen Blutlaugensalze in die doppelten Umsetzungen eingeht, welche den andern Eisenoxydul- und Oxydsalzen eigen sind, und dass beiden Salzen die Eigenschaften des in ihnen enthaltenen KCN abgehen. Beide Salze reagiren neutral und werden weder durch Luft, noch durch Wasser verändert, wie dies beim KCN und sogar bei einigen seiner Doppelsalze der Fall ist. KOH z. B. bewirkt keine Fällungen von Eisenoxydul- oder Eisenoxydhydrat und auch Na^2CO^3 bildet keine Niederschläge. Auf Grund dieses Verhaltens wurde von früheren Forschern in dem gelben und rothen Blutlaugensalze eine besondere selbstständige Gruppirung angenommen. Das gelbe Blutlaugensalz sollte das zusammengesetzte Radikal FeC^6N^6 in Verbindung mit K^4 enthalten und das rothe

---

26 bis) Die Bezeichnung «Ferro» wird für die dem Eisenoxydule entsprechenden Verbindungen gebraucht und «Ferri» für die Verbindungen des Eisenoxyds. Das gelbe Blutlaugensalz wird daher Ferrocyankalium und das rothe Ferricyankalium genannt.



Blutlaugensalz das mit K^3 verbundene Radikal $Fe^2C^{12}N^{12}$. Zur Bestätigung dieser Ansicht wurde angeführt, dass in beiden Salzen K durch andere Metalle und selbst durch Wasserstoff ersetzt werden kann, während das Eisen nicht ersetzbar ist und wie der Stickstoff in den Cyanverbindungen, Ammoniumsalzen und salpetersauren Salzen, in denen derselbe in Form der zusammengesetzten Radikale CN, NH^4 und NO^2 enthalten ist, in keine doppelte Umsetzungen eingeht. Diese Annahme ist jedoch zur Erklärung der Eigenheiten in den Reaktionen solcher Verbindungen, wie der Doppelsalze, vollkommen überflüssig. Wenn ein durch Aetzkali fällbares Magnesiumsalz in Gegenwart von Salmiak nicht gefällt wird, so erklärt sich dies einfach dadurch, dass aus dem Magnesiumsalze und dem Salmiak ein lösliches Doppelsalz entsteht, welches durch Alkalien nicht zersetzt wird. Es brauchen daher die Eigenheiten der Reaktionen eines Doppelsalzes nicht durch die Bildung eines neuen zusammengesetzten Radikals erklärt zu werden. In Gegenwart eines Ueberschusses an Weinsäure werden z. B. Kupferoxydsalze durch KHO nicht gefällt, weil hierbei lösliche Doppelsalze entstehen. Bei den Cyanverbindungen lassen sich diese Eigenheiten noch leichter als bei anderen verstehen, da alle Cyanverbindungen als ungesättigte Verbindungen die Neigung besitzen sich zu kompliziren. In den Doppelsalzen findet diese Neigung ihre Befriedigung. Dass gerade in den Cyandoppelsalzen ein besonderer Charakter hervortritt, erklärt sich aus den beim KCN selbst und auch bei HCN erscheinenden Eigenheiten, welche bei den Haloidverbindungen KCl und HCl, mit denen man *sich gewöhnt* hat die Cyanverbindungen zu vergleichen, nicht vorkommen. Bei der Vergleichung der Verbindungen des Cyans mit denen des Ammoniaks, treten diese Eigenheiten zum Theil deutlich hervor. Auch in Gegenwart von Ammoniak unterliegen die Reaktionen vieler Verbindungen bedeutenden Aenderungen. Wenn noch in Betracht gezogen wird, dass durch die Gegenwart vieler Kohlenstoffverbindungen die Reaktionen von Salzen vollständig geändert werden, so können die Eigenheiten der Cyandoppelsalze, da sie Kohlenstoff enthalten, noch weniger merkwürdig erscheinen. Dass in Gegenwart von Kohlenstoff oder anderen Elementen im Verlauf von Reaktionen Aenderungen eintreten, lässt sich etwa damit vergleichen, dass auch beim Eingehen von Sauerstoff in Verbindungen die Reaktionen desselben gleichfalls und sogar sehr bedeutenden Aenderungen unterliegen. Im chlorsauren Kalium $KClO^3$ lässt sich z. B. das Chlor nicht in derselben Weise wie in KCl durch salpetersaures Silber entdecken; die Reaktionen des Eisens sind verschieden, je nachdem, ob es als Oxydul oder Oxyd auftritt u. s. w. Ferner ist zu beachten, dass die leichte Zersetzbarkeit der Salpetersäure in den salpetersauren Salzen der Alkalimetalle ver-

schwindet oder bedeutend geringer wird und dass überhaupt die Eigenschaften einer Säure· und ihrer Salze öfters bedeutende Unterschiede zeigen. Jedes Doppelsalz muss aber als eine besondere salzartige Verbindung betrachtet werden. KCN ist gleichsam die Base und FeC^2N^2 das Säureelement. Isolirt können dieselben unbeständig sein, mit einander verbunden bilden sie dagegen eine beständige Doppelverbindung, da bei der Verbindung die Energie der Elemente, welche, der angenommenen Ausdrucksweise nach, einander sättigen, sich ausscheidet. Alles soeben Angeführte erscheint natürlich noch nicht als eine endgiltige Erklärung, aber der Annahme eines besonderen zusammengesetzten Radikals kann diese Bezeichnung noch weniger beigelegt werden.

Das gelbe Blutlaugensalz $K^4FeC^6N^6$ bildet sich sehr leicht beim Vermischen der Lösung von $FeSO^4$ und 2KCN, wobei zunächst ein weisser, an der Luft blau werdender Niederschlag von FeC^2N^2 entsteht, der sich im Ueberschuss von KCN zu gelbem Blutlaugensalz löst. Dieses bildet sich auch, wenn thierische, stickstoffhaltige Kohle, z. B. aus Horn, Hautabfällen und dgl. mit Pottasche in eisernen Gefässen geglüht [27]) und die entstandene Masse an der Luft ausgelaugt wird; hierbei entsteht zuerst KCN, aus welchem sich weiter das Blutlaugensalz bildet. Es ist dies die fabrikmässige Darstellungsmethode des **gelben Blutlaugensalzes** (prussiate de potasse). Die stickstoffhaltige Kohle kann durch gewöhnliche Holzkohle ersetzt werden, wenn diese vorher mit Pottasche durchtränkt und in der Luft, d. h. in Stickstoff geglüht wird; beim Kochen mit Wasser und Eisenoxyd entsteht dann gleichfalls Blutlaugensalz [28]).

Das Kalium lässt sich im gelben Blutlaugensalze leicht durch viele andere Metalle ersetzen. Das Wasserstoffsalz oder die **Ferrocyanwasserstoffsäure**, $H^4FeC^6N^6$, entsteht beim Vermischen konzentrirter Lösungen von gelbem Blutlaugensalz mit Salzsäure. Wenn man dieser Mischung Aether zusetzt und den Luftzutritt verhin-

27) Aus dem Schwefel der thierischen Abfälle entsteht hierbei die Verbindung $FeKS^2$, welche dann mit KCN beim Einwirken von Wasser K^2S, KCNS und $K^4FeC^6N^6$ bildet.

28) Gelbes Blutlaugensalz entsteht auch aus Berlinerblau beim Kochen mit Kalilauge, sodann aus rothem Blutlaugensalz beim Einwirken reduzirender Substanzen in Gegenwart von Alkalien u. s. w. Aus seinen Lösungen scheidet sich das gelbe Blutlaugensalz in grossen biegsamen Krystallen aus, welche 3 Molekeln Wasser enthalten, das sich leicht beim Erhitzen über 100° ausscheidet. 100 Theile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 25 Theile des Salzes, dessen spezifisches Gewicht 1,83 ist. Beim Glühen zersetzt es sich unter Entwickelung von Stickstoff in KCN und FeC^2. Oxydirende Substanzen führen es in rothes Blutlaugensalz über. Beim Erhitzen von gelbem Blautlaugensalz mit konzentrirter Schwefelsäure entsteht Kohlenoxyd und mit schwacher Schwefelsäure Blausäure: $2K^4FeC^6N^6 + 3H^2SO^4 = K^2Fe^2C^6N^6 + 3K^2SO^4 + 6HCN$; hierbei wird also im Blautlaugensalze K^2 durch Fe ersetzt.



dert, so erhält man die Säure direkt in Form eines weissen, kaum krystallinischen Niederschlages, der an der Luft blau wird (wie auch FeC^2N^2, indem Verbindungen von FeC^2N^2 mit FeC^3N^3 entstehen) und daher in der Kattundruckerei benutzt wird. Die Ferrocyanwasserstoffsäure löst sich in Wasser und in Weingeist, ist aber in Aether unlöslich; sie besitzt deutlich saure Eigenschaften und zersetzt kohlensaure Salze, so dass sie zur Darstellung der leicht löslichen, neutralen, dem gelben Blutlaugensalze analogen Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle benutzt werden kann. Die Lösungen dieser Salze geben mit den Salzen der übrigen Metalle Niederschläge, da die der Ferrocyanwasserstoffsäure entsprechenden Salze der Schwermetalle in Wasser unlöslich sind. Bei den hierbei stattfindenden Umsetzungen wird entweder alles K^4 des Blutlaugensalzes oder nur ein Theil desselben durch eine äquivalente Menge des Schwermetalles ersetzt. Setzt man z. B. ein Kupferoxydsalz zu einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz zu, so entsteht ein rother Niederschlag, der noch die Hälfte des Kaliums aus letzterem enthält: $K^4FeC^6N^6 + CuSO^4 = K^2CuFeC^6N^6 + K^2SO^4$; wenn man dagegen umgekehrt verfährt, also die Blutlaugensalzlösung zum Kupfersalz (das hierbei im Ueberschuss sein wird) zugiesst, so wird alles Kalium durch Kupfer ersetzt und man erhält einen rothbraunen Niederschlag von $Cu^2FeC^6N^69H^2O$. Diese Reaktion ist, ebenso wie andere ähnliche Reaktionen, sehr empfindlich, so dass das Blutlaugensalz zur Entdeckung geringer Mengen von Metallen benutzt werden kann, um so mehr, als die Niederschläge sich durch ihre Färbung scharf unterscheiden lassen. Die Salze des Zn, Cd, Pb, Sb, Sn, Kupferoxyduls, Ag und Au geben mit gelben Blutlaugensalzlösungen **weisse** Niederschläge, die Salze des Kupferoxyds, Urans, Titans und Molybdäns—**rothbraune** und die Salze des Nickels, Kobalts und Chroms **grüne**. Mit **Eisenoxydulsalzen** gibt das gelbe Blutlaugensalz, wie bereits erwähnt wurde, einen **weissen**, sich bläuenden Niederschlag von der Zusammensetzung $Fe^2FeC^6N^6$ oder FeC^2N^2, und mit **Eisenoxydsalzen** einen **blauen Niederschlag** des sogen. **Berlinerblaus.** Das Kalium tauscht hierbei seinen Platz mit dem Eisen aus: $2Fe^2Cl^6 + 3K^4FeC^6N^6 = 12KCl + Fe^4Fe^3C^{18}N^{18}$. Letztere Formel entspricht der Zusammensetzung des Berlinerblaus, welches also eine Verbindung von $4Fe(CN)^3 + 3Fe(CN)^2$ ist. Zur Darstellung dieser blauen Farbe wird das gelbe Blutlaugensalz fabrikmässig gewonnen. Das Berlinerblau wird zum Färben von Tuch, Geweben, und zum Bläuen benutzt — es bildet eine der gewöhnlichsten blauen Farben. Da es in Wasser unlöslich ist, so verfährt man in der Weise, dass man das Gewebe zuerst in eine Eisenoxydsalzlösung und dann in die Lösung des gelben Blutlaugensalzes bringt. Bei einem Ueberschuss an letzterem, wird K^4 nicht vollständig durch Fe ersetzt und es entsteht **lösliches Berlinerblau**: $KFe^2(CN)^6 = KCNFe(CN)^2Fe(CN)^3$.

Dieses kolloidale, in reinem Wasser lösliche Salz ist in Gegenwart anderer Salze unlöslich und wird, wenn die Lösung selbst geringe Mengen z. B. von KCl oder NaCl enthält, als blauer Niederschlag gefällt [29]).

Das **rothe Blutlaugensalz**, $K^3FeC^6N^6$, (Ferricyankalium) wird auch Gmelin'sches Salz genannt, weil es von diesem Forscher zuerst durch Einwirken von Chlor auf die Lösung von gelbem Blutlaugensalz dargestellt worden ist: $K^4FeC^6N^6 + Cl = K^3FeC^6N^6 + KCl$. Die Reaktion besteht hier in der Umwandlung eines Eisenoxydulsalzes in Oxydsalz. Aus seinen Lösungen scheidet sich das Gmelin'sche Salz in wasserfreien, gut ausgebildeten, rothen Prismen aus, während die Lösung eine olivengrüne Farbe zeigt. In 100 Th. Wasser lösen sich bei 10° 37 Th. und bei 100° 78 Th. des Salzes [30]). Mit Eisenoxydulsalzen gibt das rothe Blutlaugensalz einen

---

29) Skraup erhielt das lösliche Berlinerblau sowol aus gelbem (Oxydul-) Blutlaugensalz mit $FeCl^3$, als auch aus rothem (Oxyd-) Blutlaugensalz mit $FeCl^2$; dasselbe enthält folglich das Eisen sowol als Oxydul, als auch als Oxyd. Mit $FeCl^2$ bildet es Berlinerblau und mit $FeCl^3$ Turnbull's Blau. Das Berlinerblau ist zu Anfang des vorigen Jahrhunderts von Diesbach, einem Berliner Fabrikanten entdeckt worden. Anfangs wurde es unmittelbar aus dem durch Glühen von thierischer Kohle mit Pottasche entstehenden Cyankalium dargestellt. Uebrigens wird es auch gegenwärtig noch zuweilen auf diese Weise bereitet, indem man die beim Glühen entstehende Masse in Wasser löst und die Lösung zuerst mit Alaun versetzt, um das freie Alkali zu sättigen und dann mit Eisenvitriol, der sich an der Luft so weit verändert haben muss, dass er sowol schwefelsaures Eisenoxyd als auch Oxydul enthält. Da das Berlinerblau eine Verbindung von Eisencyanür FeC^2N^2 (Ferrocyan) und Eisencyanid $Fe^2C^6N^6$ (Ferricyan vergl. Anm. 26 bis) ist, so entsteht es auch beim Versetzen einer KCN-Lösung mit einem Gemisch von Salzen der beiden Oxydationsstufen des Eisens. Ein Eisenoxydsalz bildet mit gelbem Blutlaugensalz Berlinerblau, weil ersteres Eisencyanid und letzteres Cyanür enthält. Das Berlinerblau zeigt keine krystallinische Struktur, sondern bildet eine blaue Masse mit metallischem, kupferröthlichem Glanze. Es unterliegt der Einwirkung von Säuren und von Alkalien, wobei zunächst das im Berlinerblau enthaltene Oxydsalz angegriffen wird. Alkalien fällen Eisenoxyd, während Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) in Lösung bleibt: $2Ee^2C^6N^63FeC^2N^2 + 12KHO = 2(Fe^2O^33H^2O) + 3K^4FeC^6N^6$. Auf diese Weise können verschiedene Ferrocyanmetalle dargestellt werden. In wässrigen Lösungen von Oxalsäure löst sich das Berlinerblau und die Lösung wird als blaue Tinte benutzt, welche an der Luft unter der Einwirkung des Lichtes bleicht, aber im Dunkeln wieder Sauerstoff aufnimmt und blau wird,—eine Erscheinung, die man zuweilen an blauem Tuche beobachten kann. Durch einen Ueberschuss von gelbem Blutlaugensalz wird das Berlinerblau in den in Wasser löslichen Zustand übergeführt, in welchem es jedoch in den Lösungen verschiedener Salze unlöslich ist. Auch in konzentrirter Salzsäure löst sich das Berlinerblau.

30) Bei der Darstellung von rothem Blutlaugensalz darf das Chlor nicht im Ueberschuss angewandt werden. Das Einleiten des Chlors in die Lösung des gelben Blutlaugensalzes muss unterbrochen werden, wenn eine der Flüssigkeit entnommene Probe mit der Lösung eines Eisenoxydsalzes keinen Niederschlag von Berlinerblau mehr bildet. Das rothe Blutlaugensalz kann ebenso wie das gelbe sein Kalium leicht gegen Wasserstoff und andere Metalle austauschen. Mit den Salzen des Sn, Ag, Hg gibt es gelbe und mit denen des U, Ni, Co, Cu, Bi braune Nieder-



blauen Niederschlag: das Turnbullsche Blau, welches dem Berlinerblau sehr ähnlich ist, denn es enthält gleichfalls Eisencyanür und Cyanid, nur in einem anderen Verhältnisse: $3FeCl^2+2K^3FeC^6N^6=6KCl+Fe^3Fe^2C^{12}N^{12}$ oder $3(FeC^2N^2)Fe^2C^6N^6$; die empirische Formel ist also Fe^5Cy^{12}, während die des Berlinerblaus Fe^7Cy^{18} ist. Mit Eisenoxydsalzen muss rothes Blutlaugensalz Eisencyanid $Fe^2C^6N^6$ bilden, welches in Wasser löslich ist, so dass kein Niederschlag entsteht; die Flüssigkeit nimmt nur eine braune Farbe an [31]).

---

schläge. Bei der Einwirkung von H^2S auf das Bleisalz—das Ferricyanblei—entstehen: PbS und das Wasserstoffsalz oder die dem rothen Blutlaugensalze entsprechende **Ferricyanwasserstoffsäure**, $H^3FeC^6N^6$, die in löslichen rothen Nadeln krystallisirt und der Ferrocyanwasserstoffsäure $H^4FeC^6N^6$ sehr ähnlich ist. Durch Einwirken von Reduktionsmitteln, z. B. H^2S oder Cu wird das rothe Blutlaugensalz in das gelbe übergeführt und zwar besonders leicht in Gegenwart von Alkalien; in alkalischer Lösung erscheint das rothe Blutlaugensalz als ein ziemlich energisches *Oxydationsmittel*, das z. B. Manganoxydul in Hyperoxyd überführt.

31) Beim Einwirken von Salpetersäure entsteht aus dem gelben Blutlaugensalze, sowie aus anderen Ferrocyanverbindungen eine besondere Reihe von leicht krystallisirenden Salzen, welche die Elemente des Stickoxydes enthalten und daher **Nitroferridcyanide** (oder Nitroprusside) genannt werden. Am häufigsten wird das gut krystallisirende Natriumsalz, $Na^2FeC^5N^6O2H^2O$, dargestellt, welches sich in seiner Zusammensetzung von dem rothen Natrium-Blutlaugensalze $Na^3FeC^6N^6$ dadurch unterscheidet, dass die Gruppe NaCN durch Stickstoffoxyd NO ersetzt ist. Zur Darstellung des Nitroprussidnatriums übergiesst man gepulvertes gelbes Blutlaugensalz mit $^5/_7$ Gewichtstheilen Salpetersäure, die mit dem gleichen Volum von Wasser versetzt ist, und lässt das Gemisch zunächst bei Zimmertemperatur stehen, erwärmt aber dann auf dem Wasserbade. Hierbei entsteht zuerst rothes Blutlaugensalz (denn die Lösung wird durch $FeCl^3$ gefällt), und darauf ein grüner Niederschlag. Nun wird abgekühlt, von den entstehenden Salpeterkrystallen abfiltrirt und nach dem Versetzen mit Soda gekocht. Wenn jetzt wieder filtrirt und das Filtrat eingedampft wird, so krystallisiren $NaNO^3$ und das Nitroprussidnatrium in rothen Prismen. Die Lösung dieses Salzes gibt mit den Salzen der Alkali- und Erdalkalimetalle keine Niederschläge, da die entsprechenden Nitroprussidmetalle löslich sind, dagegen bilden sich Niederschläge mit den Salzen des Fe, Zn, Cu, Ag, indem diese Metalle an die Stelle des Natriums im Nitroprussidnatrium treten. Mit den Sulfiden der Alkalimetalle gibt das Nitroprussidnatrium eine charakteristische, intensiv rothe Färbung. Die Nitroprusside sind von Gmelin entdeckt und von Playfair (1849) und anderen näher untersucht worden.

Den Nitroprussiden nähern sich bis zu einem gewissen Grade die von Roussin beschriebenen Eisennitrososulfide. Als Ausgangspunkt zur Darstellung derselben dienen die schwarzen Krystalle, die folgendermassen erhalten werden: Man versetzt ein Gemisch der Lösungen von KHS mit KNO^2 unter Umrühren mit Fe^2Cl^6, kocht, filtrirt und kühlt ab, wobei sich dann die *schwarzen* Krystalle von der Zusammensetzung $Fe^6S^5(NO)^{10}H^2O$ (nach Rosenberg) oder $FeNO^2NH^2S$ (nach Demel) ausscheiden. Dieselben besitzen einen schwachen Metallglanz und lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether. Die ätherische Lösung absorbirt Wasser wie $CaCl^2$. In Gegenwart von Alkalien lassen sich die Krystalle unverändert aufbewahren, während sie mit Säuren Stickstoffoxyde ausscheiden. Es wird behauptet, dass mehrere Verbindungen existiren, die in einander übergehen und dem schwarzen Salze Roussin's entsprechen. Die Eisennitrososulfide gehören zu den Stickstoffverbindungen, die noch wenig untersucht sind, die aber mit der Zeit wahrscheinlich ein sehr werthvolles Material zur Erforschung der Natur dieses Elementes abgeben werden. Diese Ver-

Wenn das Chlor und das Natrium Repräsentanten selbstständiger Gruppen von Elementen sind, so gilt dies auch vom Eisen, dessen nächste Analoga ausser der Aehnlichkeit im Charakter noch in ihren physikalischen Eigenschaften und ihren Atomgewichten eine nahe Uebereinstimmung mit dem Eisen zeigen. Das Eisen nimmt unter seinen nächsten Analogen sowol seinen Eigenschaften, als auch seinen Fähigkeiten bestimmte salzbildende Oxyde zu bilden und seinem Atomgewichte nach eine mittlere Stellung ein. Einerseits schliessen sich an das Eisen (dessen Atomgewicht = 56) das Kobalt (58) und das Nickel (59) an—Metalle, die einen mehr basischen Charakter besitzen, die keine beständigen Säuren und keine höheren Oxydationsstufen geben und die den Uebergang zum Kupfer (63) und Zink (65) bilden. Andrerseits nähern sich dem Eisen das Mangan (55) und das Chrom (52), welche basische und säurebildende Oxyde geben und den Uebergang zu den Metallen mit Säureeigenschaften bilden Bei nahe übereinstimmenden Atomgewichten besitzen die Elemente Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, auch nahe übereinstimmende spezifische Gewichte, so dass auch die Volume ihrer Atome und der Molekeln analoger Verbindungen nahe übereinstimmen (vergl. die Tabelle zu Kap. XV). Die Aehnlichkeit der angeführten Elemente ergibt sich ferner aus Folgendem:

Sie bilden Oxydule RO, welche ziemlich energische mit der Magnesia isomorphe Basen sind; ihre schwefelsauren Salze $RSO^4 7H^2O$ z. B. sind den Salzen $MgSO^4 6H^2O$ und $FeSO^4 7H^2O$ ähnlich oder auch den schwefelsauren Salzen mit einem geringeren Gehalt an Wasser; sie bilden alle (mit schwefelsauren Alkalimetallen) Doppelsalze, welche mit $6H^2O$ krystallisiren, besitzen die Fähigkeit Ammoniumdoppelsalze zu bilden u. s. w.

Die Oxydulhydrate des Ni und Co sind ziemlich beständig und schwer oxydirbar (das des Nickels oxydirt sich schwerer, als das des Kobalts, welches den Uebergang zum Kupfer vermittelt), während die Oxydulhydrate des Mn und namentlich des Cr sich leichter oxydiren, indem sie in höhere Oxyde übergehen, als das Eisenoxydulhydrat.

Die oben genannten Metalle bilden auch Oxyde von der Form R^2O^3, welche beim Ni. Co und Mn sehr unbeständig sind und sich leichter desoxydiren lassen, als Fe^2O^3; dagegen ist dieses Oxyd beim Cr sehr beständig, es bildet die gewöhnlichen Salze dieses Elementes und erscheint als eine schwache, mit dem Eisenoxyde isomorphe Base, der Alaune entsprechen u. s. w.

---

bindungen zeigen mit den gewöhnlichen salzartigen Verbindungen der Mineralchemie eine so geringe Aehnlichkeit wie auch die organischen Kohlenstoffverbindungen. Von der Beschreibung dieser Verbindungen kann abgesehen werden, da der Zusammenhang derselben mit anderen Verbindungen nicht aufgeklärt ist und sie noch keine Anwendung gefunden haben; aber ihre Erforschung verspricht die Entdeckung neuer Gebiete.

Cr und Mn oxydiren sich in Gegenwart von Alkalien leichter, als das Eisen und bilden hierbei ein dem eisensauren Kalium analoges Salz, während Co und Ni sich nur schwer oxydiren lassen und keine Säuren bilden.

Wenn Chloride von der Zusammensetzung R^2Cl^6 entstehen, so sind sie ebenso flüchtig wie Fe^2Cl^6. Die Cyanverbindungen, namentlich des Mn und Co zeigen eine grosse Uebereinstimmung mit den entsprechenden Verbindungen des Eisens.

Die Oxyde des Ni und Co lassen sich leichter zu Metall reduziren als das Fe, die Oxyde des Mn und Cr dagegen schwerer; die beiden letzteren sind auch nur schwer in reinem Zustande zu erhalten, sie besitzen die Fähigkeit dem Roheisen analoge Verbindungen zu bilden.

Die Metalle selbst besitzen eine graue Eisenfarbe und sind sehr schwer schmelzbar: doch lassen sich Ni und Co leichter schmelzen als Eisen, während Chrom noch schwerer, als Platin schmilzt (Deville).

In der Glühhitze zersetzen die Metalle Wasser und zwar um so schwieriger, je höher ihr Atomgewicht ist, so dass sie auf diese Weise den Uebergang zum Cu vermitteln, durch welches Wasser nicht zersetzt wird.

Die Verbindungen aller dieser Metalle sind gefärbt, zuweilen und besonders in ihren höheren Oxydationsstufen, sehr intensiv.

In der Natur kommen die Metalle der Eisenreihe öfters zusammen vor. Das Mangan tritt fast überall als Begleiter des Eisens auf, während das Eisen immer den Manganerzen beigemengt ist. Das Chrom findet sich hauptsächlich als Chromeisenstein, d. h. als eine Art von Magneteisenstein, in welchem Fe^2O^3 durch Cr^2O^3 ersetzt ist. Nickel und Kobalt erscheinen als ebensolche unzertrennliche gegenseitige Begleiter wie Eisen und Mangan.

Die Aehnlichkeit erstreckt sich sogar auf so entfernt liegende Eigenschaften, wie die magnetischen. Am meisten magnetisch sind nach dem Eisen: Co und Ni; während unter den Chromverbindungen ein magnetisches Oxyd auftritt, welches in anderen Reihen unbekannt ist. Das Nickel wird durch konzentrirte Salpetersäure leicht passiv und absorbirt auch, analog dem Eisen, Wasserstoff.

Das **Kobalt** findet sich in der Natur hauptsächlich in Verbindung mit Arsen und Schwefel. Als *Speiskobalt* $CoAs^2$ kommt es in glänzenden Krystallen des regulären Systems namentlich in Sachsen vor und als *Kobaltglanz* $CoAs^2CoS^2$, der dem ersteren sehr ähnlich ist und gleichfalls regulär krystallisirt, in Schweden, Norwegen und im Kaukasus. Das als **Nickelerz** erscheinende *Kupfernickel* ist wie das Arsenkobalt eine Verbindung des Nickels mit Arsen, jedoch in einem anderen Verhältnisse: NiAs; es findet sich in Böhmen und Sachsen und besitzt ein kupferfarbiges, selten krystallinisches Aussehen, so dass es von den sächsischen Bergleuten

zuerst für ein Kupfererz gehalten wurde und da es kein Kupfer ergab, die Bezeichnung Kupfernickel erhielt. Dem Kobaltglanze entspricht der *Nickelglanz* NiS^2NiAs^2. Das Nickel ist ein steter Begleiter der Kobalterze, das Kobalt dagegen der beständige Begleiter der Nickelerze, so dass diese beiden Metalle immer zusammen vorkommen. In Russland werden Kobalterze in Transkaukasien im Gouvernement Elisabethpol ausgebeutet und im Uralgebirge (bei Rewdansk) finden sich Nickelerze, die aus wasserhaltigem kieselsaurem Nickel bestehen. Dasselbe Nickelerz, das gleichfalls etwa 12 pCt Nickel enthält, wird in grossen Mengen aus Neu-Kaledonien nach Europa gebracht. Die Kobalterze werden hauptsächlich auf Kobaltverbindungen verarbeitet; während aus den Nickelerzen das Metall selbst gewonnen wird, das gegenwärtig häufig zu Legirungen (z. B. zu Scheidemünzen) und, da es sich nicht oxydirt, zum Ueberziehen anderer Metalle verwandt wird. Bei der Verarbeitung werden die Erze zunächst sortirt, um sie von der Gangart zu scheiden, und dann geröstet, wobei sich der Schwefel und das Arsen grösstentheils als SO^2 und As^2O^3 verflüchtigen. Das Kobalt oxydirt sich hierbei [32]).

---

32) Die beim Rösten von Kobalterzen hinterbleibenden Rückstände werden unter dem Namen *Zaffer* oder *Safflor* in den Handel gebracht und dienen zur Darstellung reiner Kobaltverbindungen. Auch die Nickelerze werden zunächst geröstet und dann mit Säuren behandelt, wobei Nickeloxydulsalze in Lösung gehen. Die Verarbeitung der Kobalt- und Nickelerze nach dem Rösten wird erleichtert, wenn das Arsen vollständig entfernt ist Zu diesem Zwecke wird der Zaffer von Neuem, aber nach Zusatz von etwas Salpeter und Soda geröstet; hierbei entstehen arsenigsaure Alkalimetalle, die sich durch Wasser ausziehen lassen. Die übrige Masse wird in Salzsäure, der man etwas Salpetersäure zusetzt, gelöst. In die entstandene Lösung, die ausser Kobalt und Nickel noch Eisen, Kupfer, Mangan und andere Metalle enthält, wird dann Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei Cu, Bi, Pb, As als Sulfide gefällt werden, während Eisen, Kobalt, Nickel und Mangan in Lösung bleiben. Das als Oxydul vorhandene Eisen wird zunächst durch Salpetersäure oxydirt und die Lösung darauf mit Soda versetzt. Hierbei fällt das Eisenoxyd früher aus, als die kohlensauren Salze des Kobalts, Nickels und Mangans. Wenn nun das Gemisch der zuletzt genannten, noch in Lösung gebliebenen Metalle mit einer alkalischen Chlorkalklösung versetzt wird, so fällt zuerst alles Mangan als Hyperoxyd aus, dann das Kobalt als Oxydhydrat und zuletzt das Nickel. Eine vollständige Trennung lässt sich auf diese Weise nur schwer erreichen, weil die ausfallenden höheren Oxyde der drei Metalle alle schwarz sind, aber nach einigen Vorversuchen kann man dennoch die Menge des Chlorkalks in Erfahrung bringen, die zur Fällung des Mangans und dann des Kobalts erforderlich ist. Die Trennung des Mangans vom Kobalt lässt sich in der Weise ausführen, dass man zu der Lösung, die beide Metalle (als Oxydulsalze) enthält, Schwefelammon zusetzt und den Niederschlag dann mit Essigsäure oder schwacher Salzsäure behandelt, wobei das Schwefelmangan leicht in Lösung geht, während das Schwefelkobalt fast unlöslich ist. Ausführlicheres über die Trennung von Co und Ni findet man in den Lehrbüchern der analytischen Chemie. In der Praxis begnügt man sich mit den Methoden, welche darauf beruhen, dass das Nickel sich leichter reduziren und schwerer oxydiren lässt als das Kobalt.



Zur Gewinnung des Nickels und Kobalts im **metallischen** Zustande fällt man die Lösungen ihrer Salze mit Soda und glüht die ausfallenden kohlensauren Salze, welche hierbei in die Oxydule übergehen; diese geben dann beim Glühen im Wasserstoffstrome oder sogar mit Salmiak die Metalle, die sich aber, wenn sie als Pulver erhalten werden, leicht oxydiren. Beim Glühen von Nickel- und Kobaltchlorür im Wasserstoffstrome erhält man die Metalle in glänzenden Schüppchen. *Das Nickel wird immer viel leichter und früher als das Kobalt reduzirt;* es schmilzt auch leichter und lässt sich in den gewöhnlichen Schmelzöfen zum Schmelzen bringen. Ob ein Schmelzofen eine genügend starke Hitze gibt, prüft man sogar mit Hilfe von Nickel, das darin schmelzen muss. Das Kobalt schmilzt erst bei einer viel höheren Temperatur, welche der Schmelztemperatur des Eisens nahe kommt. Ueberhaupt zeigt das Kobalt mehr Uebereinstimmung mit dem Eisen, als das Nickel, welches sich mehr dem Kupfer nähert. Beide Metalle besitzen wie das Eisen magnetische Eigenschaften, jedoch nur schwache. Das spezifische Gewicht des durch Wasserstoff reduzirten Nickels ist = 9,1 und des Kobalts = 8,9, während beide Metalle nach dem Schmelzen das spez. Gew. 8,5 zeigen. Das Nickel besitzt eine graue, silberweisse Farbe, ist glänzend und sehr dehnbar, so dass es leicht zu sehr dünnem Drahte ausgezogen werden kann, welcher dem Zerreissen ebenso gut widersteht wie Eisendraht. Es lässt sich gut poliren, behält seinen schönen Glanz, da es sich an der Luft nicht oxydirt, und wird daher zur Herstellung verschiedener Gegenstände und namentlich zum Ueberziehen anderer Metalle (Nickeliren) benutzt. Beim Nickeliren lässt man den galvanischen Strom auf Lösungen von Nickelvitriol einwirken. Das Kobalt besitzt eine dunklere, röthliche Farbe, ist gleichfalls dehnbar, widersteht aber dem Zerreissen viel besser als das Eisen. Schwache Säuren wirken auf beide Metalle nur sehr langsam ein; aber sie lösen sich in Salz- und Schwefelsäure, selbst wenn diese verdünnt sind; das beste Lösungsmittel ist Salpetersäure. Die entstehenden Lösungen enthalten

In der Technik werden häufig auch unreine Kobaltverbindungen verwandt und zwar zur Darstellung der **Smalte** — eines durch Kobaltoxyde blau gefärbten Glases. In gepulvertem Zustande wurde dieses Glas früher als eine sich durch ihre Feuerbeständigkeit auszeichnende blaue Farbe benutzt Gegenwärtig ist die Smalte meist durch Ultramarin, Kupferlazur und and. verdrängt worden und wird ausschliesslich zum Färben von Glas, Fayence und Porzellan benutzt. Man bereitet die Smalte durch Zusammenschmelzen von Zaffer mit Quarz und Pottasche in Tiegeln. Hierbei sammelt sich unter dem die obere Schicht bildenden flüssigen Kobaltglase — der Smalte, die aus Kieselerde, Kobaltoxydul und Kaliumoxyd besteht, am Boden des Tiegels eine metallische Masse an, in welche fast alle dem Zaffer beigemengte Metalle: Nickel, Arsen, Kupfer, Silber und and. übergehen. Diese Masse bildet die sogen. **Kobaltspeise**, welche auf Nickel verarbeitet wird. Die Smalte enthält gewöhnlich etwa 70 pCt. Kieselerde 20 pCt. Kali und Natron und 5—6 pCt. Kobaltoxydul; der Rest besteht aus den Oxyden anderer Metalle.



jedoch immer Kobalt- und Nickelsalze von der Zusammensetzung RX^2, welche also den Eisenoxydulsalzen entsprechen.

Die gewöhnlichsten Verbindungen des Kobalts und Nickels sind die **Oxydulsalze** CoX^2 und NiX^2, welche den Magnesiumsalzen ähneln. Nickelsalze sind im wasserhaltigen Zustande gewöhnlich grün und geben auch intensiv grüne Lösungen, im wasserfreien Zustande sind sie meistens gelb. Kobaltsalze sind meistens rosenroth und im wasserfreien Zustande zuweilen blau; auch ihre wässrigen Lösungen zeigen eine rosenrothe Farbe. Kobaltchlorür löst sich leicht in Weingeist zu einer intensiv blau gefärbten Flüssigkeit [33]).

---

33) Auf diesen Farbenänderungen des Kobaltchlorürs (vergl. Seite 108), welche nach der Ansicht Einiger durch die Entstehung verschiedener Verbindungen mit Wasser und nach Anderen durch isomere Umwandlungen bedingt werden, beruht die Anwendung der Kobaltchlorür-Lösungen als sympathetische Tinte. Wenn man mit verdünnter Kobaltchlorür-Lösung auf weissem Papier schreibt, so sind die nassen Schriftzüge infolge der schwachen röthlichen Färbung des Kobaltsalzes noch zu bemerken, aber sie verschwinden beim Eintrocknen. Erwärmt man nun das Papier z. B. an einem geheizten Ofen, so geht das rosafarbige Kobaltsalz in das wasserfreie blaue Salz über und die Schriftzüge treten deutlich hervor; beim Abkühlen des Papiers verschwinden sie wieder.

Das schwefelsaure Nickel oder der Nickelvitriol krystallisirt aus neutralen Lösungen bei Temperaturen zwischen 15°—20° in *rhombischen* Krystallen, die $7H^2O$ enthalten und ihrer Form nach den schwefelsauren Salzen des Zinks und Magnesiums sehr ähnlich sind. Die Flächen des vertikalen Prismas sind beim Mg-Salze unter einem Winkel von 90° 30' zu einander geneigt, beim Zn-Salze unter 91° 7' und beim Ni-Salze unter 91° 10'. In derselben Weise krystallisiren die selensauren und chromsauren Salze des Zn und Mg. Das schwefelsaure Kobalt, das gleichfalls 7 Molekeln Wasser enthält, krystallisirt im *monoklinen* System, wie die entsprechenden Salze des Eisens und Mangans. Die Winkel des vertikalen Prismas betragen beim schwefelsauren Eisenoxydul 82° 20' und beim Kobaltsalze 82° 22'; das horizontale Pinakoid schneidet die Flächen des Prismas beim Salze des Eisens unter 99° 2' und bei dem des Kobalts unter 99° 36'. In derselben Form krystallisiren alle isomorphen Gemische der Salze des Mg, Cu, Fe, Co, Ni, Mn, wenn sie $7H^2O$ enthalten und schwefelsaures Fe oder Co vorwaltet, wenn dagegen die Salze des Mg, Zn oder Ni vorherrschend sind, so erscheinen die Krystalle im rhombischen System, wie das Bittersalz. Die **Vitriole** sind folglich **dimorph**, doch erscheint für die einen derselben die rhombische und für die anderen die monokline Form als die beständigere, wie dies von Brook, Mohs, Mitscherlich, Rammelsberg und Marignac aufgeklärt worden ist. Brook und Mitscherlich nahmen ferner an, dass $NiSO^4 7H^2O$ auch noch in den Formen des quadratischen Systems auftreten könne, da es in diesen Formen aus sauren und schwach (auf 30°—40°) erwärmten Lösungen krystallisirt. Marignac zeigte jedoch, dass die quadratischen Krystalle nicht 7, sondern 6 Molekeln Wasser enthalten: $NiSO^4 6H^2O$. Ferner machte er die Beobachtung, dass aus einer bei 50°—70° verdampfenden Lösung monokline Krystalle von schwefelsaurem Nickel ausgeschieden werden, die sich jedoch von den monoklinen Formen des Eisenvitriols $FeSO^4 7H^2O$ dadurch unterscheiden, dass ihre Prismenwinkel 71° 52' und die Winkel des Pinakoids 95° 6' betragen. Auch in diesem Salze stellte sich, wie im quadratischen, ein Gehalt an 6 Wassermolekeln heraus. Mit 6 Molekeln Wasser erhielt Marignac auch die schwefelsauren Salze des Magnesiums und Zinks, als er ihre Lösungen bei etwas erhöhter Temperatur verdampfen liess; diese Salze erwiesen sich gleichfalls als isomorph mit dem monoklinen schwefelsauren Nickel.

Kalilauge fällt aus Lösungen von Kobaltsalzen einen hellbraunen Niederschlag von basischem Salze. Erhitzt man aber eine Kobaltsalzlösung fast bis zum Sieden und vermischt sie dann mit siedender Kalilauge, so entsteht direkt ein **rosenrother Niederschlag** von **Kobalthydroxydul** CoH^2O^2. Wenn beim Kochen der Luftzutritt nicht vollständig ausgeschlossen wird, so geht in den Niederschlag, ausser dem basischen Salze, noch braunes Kobalthydroxyd ein, welches durch Oxydation von Kobaltoxydul entsteht. Nickelsalze geben unter denselben Bedingungen einen **grünen Niederschlag** von **Nickelhydroxydul** NiH^2O^2, dessen Bildung auch in Gegenwart von Ammoniumsalzen stattfindet, nur muss dann zur vollständigen Fällung des Nickels mehr Aetzkali zugesetzt werden. Durch Glühen von Nickelhydroxydul oder von kohlensaurem Nickel erhält man das Nickeloxydul als ein graues Pulver, das sich leicht in Säuren löst und leicht zu metallischem Nickel reduzirt wird. Als Nebenprodukt beim Ausschmelzen von Nickelerzen erhält man das Nickeloxydul in metallisch glänzenden, regulären Oktaëdern, auf welche Säuren fast gar nicht einwirken.

Bemerkenswerth ist das **Verhalten** der Hydroxydule des Kobalts und Nickels zu **Ammoniak**: in diesem löst sich der zunächst entstehende Niederschlag von Nickelhydroxydul zu einer blauen Flüssigkeit, welche der ammoniakalischen Kupferoxydlösung ähnlich ist, sich aber durch ihre röthliche Färbung unterscheidet. Charakteristisch ist es, dass die ammoniakalische Nickeloxydullösung Seide löst, was der Löslichkeit von Cellulose in ammoniakalischer Kupferoxydlösung analog ist. Kobalthydroxydul löst sich in Ammoniak zu einer braunen Flüssigkeit, welche an der Luft dunkler wird und zuletzt durch Absorption von Sauerstoff eine rothe Farbe annimmt. In Gegenwart von Salmiak werden Kobaltsalze durch Ammoniak nicht gefällt, sondern es bilden sich braune Lösungen, aus welchen durch Aetzkali kein Kobaltoxydul gefällt wird. In solchen Lösungen entstehen besondere, relativ beständige, Ammoniak und Sauerstoff enthaltende Verbindungen, welche Ammoniakkobalt- oder **Kobaltiaksalze**

Es ist ferner zu beachten, dass die rhombischen, $7H^2O$ enthaltenden Krystalle des Nickelvitriols beim Einwirken von Wärme und Licht trübe werden, H^2O verlieren und in die quadratische Krystallform übergehen. Auch die monoklinen Krystalle trüben sich mit der Zeit und ändern ihre Form, so dass die quadratische Form dieses Salzes als die beständigste erscheint. In allen seinen Modifikationen erscheint der Nickelvitriol in sehr schönen, smaragdgrünen Krystallen, welche beim Erhitzen auf 230° eine schmutzige graugelbe Farbe annehmen und dann nur noch eine Molekel Wasser enthalten.

Krüss und Schmidt stellten (1889) die Behauptung auf, dass den gewöhnlichen Salzen des Nickels und Kobalts eine besondere, sich in geschmolzenem Aetzkali lösende Substanz beigemengt ist, die sie jedoch noch nicht näher untersucht haben. Möglicher Weise ist diese Beimengung Thonerde oder irgend eine Stickstoffverbindung des Kobalts oder Nickels).



genannt werden. Dieselben sind hauptsächlich von Genth, Fremy und Jörgensen untersucht worden. Genth machte die Beobachtung, dass aus dem Gemisch eines Kobaltsalzes mit überschüssigem Salmiak nach Zusatz von Ammoniak bei längerem Stehen an der Luft sich im Laufe der Zeit (oder beim Kochen nach Zusatz von Salzsäure) ein rothes Pulver ausscheidet, während in der Lösung ein orangefarbiges Salz entsteht. Die Untersuchung dieser Verbindungen führte zur Entdeckung einer ganzen Reihe ähnlicher Salze, von denen einige den höheren Oxydationsstufen des Kobalts entsprechen [34]). Dem Nickel geht diese Fähigkeit in ammoniakalischer

34) Unter den Kobaltiaksalzen lassen sich wenigstens die folgenden 6 Klassen unterscheiden:

a) Die **Ammoniakkobalt-Salze** sind nichts anderes als direkte Verbindungen von Kobaltoxydulsalzen mit Ammoniak, analog den verschiedenartigen anderen Verbindungen der Salze des Silbers, Kupfers und selbst des Calciums und Magnesiums mit NH^3. Sie krystallisiren leicht aus ammoniakalischer Lösung und besitzen eine rosenrothe Färbung. Setzt man z. B. zu einer Kobaltchlorür-Lösung so lange Ammoniak zu, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder löst so scheidet die Lösung oktaëdrische Krystalle von der Zusammensetzung $CoCl^2H^2O6NH^3$ aus. Das Ammoniak spielt in diesen Salzen gewissermaassen die Rolle des Krystallisationswassers, tritt also als Krystallisationsammoniak auf, wie dies aus der Zusammensetzung und der Fähigkeit der Salze, bei verschiedenen Temperaturen Ammoniak auszuscheiden, hervorgeht. Alle Ammoniakkobaltsalze enthalten auf ein Kobaltatom immer 6 Molekeln Ammoniak, das ziemlich fest gebunden wird. Durch Wasser werden sie zersetzt.

b) Die Lösungen der Ammoniakkobaltsalze färben sich beim Einwirken der Luft braun, absorbiren Sauerstoff und bedecken sich mit einer krystallinischen Kruste von **Oxykobaltiaksalzen**, die sich durch ihre geringe Löslichkeit in Ammoniak, ihre braune Farbe und dadurch auszeichnen, dass sie mit warmem Wasser **Sauerstoff ausscheiden** und in die Salze der folgenden Klasse übergehen. Als Beispiel eines Oxykobaltiaksalzes kann das salpetersaure Salz von der Zusammensetzung $CoN^2O^7 5NH^3H^2O$ dienen, das sich von $Co(NO^3)^2$ durch ein übriges Sauerstoffatom unterscheidet; es entspricht also dem Kobaltdioxyde CoO^2, während die Ammoniakkobaltsalze dem Kobaltoxydule entsprechen. Die Oxykobaltiaksalze enthalten 5, nicht 6 Molekeln Ammoniak, so dass in ihnen NH^3 gleichsam durch O ersetzt ist.

c) Die **Luteokobaltiaksalze** sind nach ihrer gelben (luteus) Farbe so benannt worden; sie entstehen aus den Ammoniakkobaltsalzen, wenn diese in verdünnten wässrigen Lösungen an der Luft stehen gelassen werden. Oxykobaltiaksalze bilden sich hierbei nicht, da sie durch überschüssiges Wasser in Sauerstoff und Luteokobaltiaksalze zersetzt werden. Letztere erhält man auch aus dem Roseokobaltiaksalze (s weiter unten) beim Einwirken von Ammoniak. Die Luteokobaltiaksalze krystallisiren leicht und sind relativ viel beständiger als die bereits beschriebenen Salze; sie widerstehen eine Zeit lang selbst der Einwirkung von siedendem Wasser. Siedende Kalilauge scheidet aus ihnen Ammoniak und das Hydrat des Kobaltoxydes Co^2O^3 aus. Hieraus folgt, dass die Luteokobaltiaksalze in derselben Weise dem Kobaltoxyde entsprechen, wie die Ammoniakkobaltsalze dem Kobaltoxydule und die Oxykobaltiaksalze dem Kobaltdioxyde. Beim Einwirken von Aetzbaryt auf eine Lösung von schwefelsaurem Luteokobaltiaksalz, $Co^2(SO^4)^3 12NH^3 4H^2O$, fällt schwefelsaures Baryum aus und die Lösung enthält dann Luteokobaltiakoxydhydrat, das in Wasser löslich ist, stark alkalisch reagirt, aus der Luft Sauerstoff anzieht und sich beim Erwärmen unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt. Diese Verbindung entspricht folglich der

Lösung aus der Luft Sauerstoff zu absorbiren ab. Es ist von Wichtigkeit zu beachten, dass das Kobalt viel leichter als das Nickel in seine höhere Oxydationsstufe — das **Kobaltoxyd**, Co^2O^3, übergeht. Wenn man zu einer mit kohlensaurem Baryum versetzten Lösung von Kobaltsalz unterchlorige Säure im Ueberschusse zusetzt oder

---

Lösung von Kobaltoxydhydrat in Ammoniak. Die Luteokobaltiaksalze enthalten, wie auch die Kobaltoxydsalze, zwei Kobaltatome, auf welche 12 Molekeln NH^3 kommen, so dass einem jeden Kobaltatome, wie in den Ammoniakkobaltsalzen, $6NH^3$ entsprechen. Kobaltoxydulsalze, CoX^2, besitzen einen metallischen Geschmack, die Kobaltiaksalze dagegen einen reinen Salzgeschmack wie die neutralen Salze der Alkalimetalle.

d) **Fuskokobaltiaksalze.** Die Bildung dieser Salze bedingt das Braunwerden ammoniakalischer Kobaltsalz-Lösungen beim Stehen an der Luft. Man erhält sie auch bei der Zersetzung von Oxykobaltiaksalzen. Die Fuskokobaltiaksalze krystallisiren schlecht und werden aus ihren Lösungen durch Weingeist oder überschüssiges Ammoniak ausgeschieden; beim Kochen scheiden sie ihr Ammoniak und Kobaltoxyd aus. Salz- und Schwefelsäure fällen einen gelben Niederschlag, welcher beim Kochen eine rosenrothe Farbe infolge der Bildung von Roseokobaltiaksalzen annimmt. Als Beispiel theilen wir die Zusammensetzung der folgenden zwei Fuskokobaltiaksalze mit: $Co^2O(SO^4)^2 8NH^3 4H^2O$ und $Co^2OCl^4 8NH^3 3H^2O$. Die Fuskokobaltiaksalze sind offenbar Ammoniakverbindungen basischer Kobaltoxydsalze. Die Zusammensetzung des neutralen schwefelsauren Kobaltoxyds ist $Co^2(SO^4)^3 = Co^2O^3 3SO^3$ und der einfachsten basischen Salze: $Co^2O(SO^4)^2 = Co^2O^3 2SO^3$ und $Co^2O^2(SO^4) = Co^2O^3SO^3$. Die Fuskokobaltiaksalze entsprechen dem basischen Salze $Co^2O(SO^4)^2$. Sie absorbiren (in konzentrirter Lösung) Sauerstoff und gehen in Oxykobaltiaksalze über: $Co^2O^2(SO^4)^2$. Der Oxydationsprozess besteht darin, dass das in der Losung enthaltene Kobaltoxydulsalz Co^2X^4 (zwei Salzmolekeln) erst in Co^2OX^4 — ein basisches Salz und dann in ein Salz des Hyperoxyds $Co^2O^2X^4$ übergeht. Die basischen Salze bilden mit Säuren, $2HX$, — Wasser und neutrales Salz Co^2X^6 und verbinden sich mit verschiedenen Mengen von Wasser und Ammoniak. Die Fuskokobaltiaksalze enthalten auf ein Kobaltatom 4 Molekeln Ammoniak. Unter verschiedenen Bedingungen gehen sie leicht in die Salze der folgenden Reihen über.

e) Die **Roseokobaltiaksalze** entsprechen wieder, wie die Luteokobaltiaksalze, den neutralen Kobaltoxydsalzen, enthalten jedoch weniger Ammoniak. Lässt man z. B. eine ammoniakalische Lösung von Kobaltvitriol an der Luft bis zur Umwandlung in braunes Fuskokobaltiaksalz stehen und setzt dann Schwefelsäure zu, so fällt ein krystallinisches Pulver des Roseokobaltiaksalzes $Co^2(SO^4)^3 10NH^3 5H^2O$ aus. Der Kobaltvitriol absorbirt nämlich in Gegenwart von Ammoniak Sauerstoff und das hierbei in der Lösung entstehende Fuskokobaltiaksalz enthält auf jedes Kobaltatom eine Molekel Schwefelsäure, so dass sich der ganze Prozess durch folgende Gleichung ausdrücken lässt: $10NH^3 + 2CoSO^4 + H^2SO^4 + 4H^2O + O = Co^2(SO^4)^3 10NH^3 5H^2O$. Dieses Roseokobaltiaksalz löst sich schwer in kaltem Wasser, dagegen leicht in heissem und scheidet sich in rosenrothen Krystallen des quadratischen Systems aus. Beim Einwirken von Barytwasser entsteht Roseokobaltiakoxydhydrat, welches aus der Luft Kohlensäure absorbirt. Die Roseokobaltiaksalze entstehen auch aus den Purpureokobaltiaksalzen beim Einwirken von Alkalien.

f) Die **Purpureokobaltiaksalze** sind gleichfalls Produkte der direkten Oxydation ammoniakalischer Lösungen von Kobaltsalzen. Sie entstehen leicht aus den Roseokobaltiaksalzen beim Erwärmen mit Säuren. Allem Anscheine nach sind sie wasserfreie Roseokobaltiaksalze. Das Purpureokobaltiakchlorid, $Co^2Cl^6 10NH^3$, z. B. bildet sich beim Kochen von Oxykobaltiaksalzen mit Salmiak. Von den Roseokobaltiaksalzen unterscheiden sich die Purpureokobaltiaksalze ebenso, wie die verschiedenen Verbindungen des $CoCl^2$ mit Wasser.



in dieselbe Chlor einleitet, so scheidet sich schon bei Zimmertemperatur alles Kobalt in Form von schwarzem Kobaltoxyd aus: $2CoSO^4 + ClHO + 2H^2O = Co^2O^3 + 2H^2SO^4 + HCl$. Aus Nickelsalzen wird unter diesen Bedingungen nicht sofort, sondern erst nach längerer Zeit schwarzes Nickeloxyd gefällt, denn das Nickel-

---

Die Kobaltiaksalze weisen keine wesentlichen Unterschiede von den Ammoniakverbindungen anderer Metalle auf. Charakteristisch ist es, dass in ihnen Kobaltoxyd aus Oxydul in Gegenwart von Ammoniak entsteht. Der Sachverhalt ist hier jedenfalls einfacher, als in den Cyandoppelsalzen. Die Kräfte, durch welche in den Kobaltiaksalzen eine so bedeutende Anzahl von Ammoniakmolekeln an eine Molekel Kobaltsalz gebunden wird, gehören natürlich zu der Reihe der noch wenig erforschten ungesättigten Affinitäten, welche selbst bei den höchsten Verbindungsstufen der meisten Elemente vorhanden sind. Es sind dies dieselben Kräfte, auf deren Kosten die Verbindungen mit Krystallisationswasser, die Doppelsalze und vielleicht auch die isomorphen Gemische entstehen. Anstatt besondere komplizirte Radikale anzunehmen, wie dies Schiff, Weltzien, Claus, Henning und and. thun, ist es meiner Ansicht nach am einfachsten, die Kobaltiaksalze und ähnliche Verbindungen mit anderen Ammoniakderivaten zu vergleichen. Das Ammoniak verbindet sich ebenso wie das Wasser in den verschiedenartigsten Verhältnissen mit zahlreichen Körpern. Chlorsilber und Chlorcalcium absorbiren das Ammoniak ebenso wie Kobaltchlorür und bilden hierbei bald wenig beständige, leicht dissoziirende Verbindungen, bald wieder beständigere, was der Addition des Wassers zu verschiedenen Substanzen ganz analog ist, denn hierbei entstehen gleichfalls sowol ziemlich beständige Verbindungen, die sogen. Hydrate, oder relativ unbeständige Verbindungen mit Krystallisationswasser. Die Fähigkeit zur Bildung dieser oder jener Verbindungen mit Ammoniak, sowie auch mit Wasser hängt natürlich von den Eigenschaften der Elemente, welche in die Zusammensetzung solcher Verbindungen eingehen, und von der Affinität ab, die bis jetzt von den Chemikern noch zu wenig beachtet worden ist. Wenn BF^3, SiF^4 und ähnl. sich mit HF und $PtCl^4$ und selbst $CdCl^2$ sich mit HCl verbinden, so können diese Verbindungen als Doppelsalze angesehen werden, weil Säuren — Wasserstoffsalze sind. Dieselbe Fähigkeit besitzen nun offenbar auch H^2O und NH^3, und zwar um so mehr, als sie, wie die Halogenwasserstoffsäuren, Wasserstoff enthalten und beide in weitere Verbindungen eingehen können, NH^3 z. B. mit HCl. Die zusammengesetzten Ammoniakverbindungen lassen sich daher am einfachsten mit Doppelsalzen, Hydraten und ähnlichen Verbindungen vergleichen (wie dies im nächsten Kapitel bei den Platinverbindungen ausgeführt ist).

Die **ammoniakalischen Metallsalze** zeigen eine auffallende qualitative und quantitative **Aehnlichkeit mit den wasserhaltigen Metallsalzen**, deren Zusammensetzung $MX^n mH^2O$ ist, in welcher M ein Metall, X ein einfaches oder zusammengesetztes Halogen und m und n die Menge des Halogens und des mit dem Salze verbundenen, sogenannten Krystallisationswassers bedeuten. Die Zusammensetzung der ammoniakalischen Metallsalze ist $MX^n mNH^3$. Das Krystallisationswasser wird von verschiedenen Salzen mehr oder weniger fest gebunden, von manchen gar nicht; einige Salze verlieren dasselbe leicht an der Luft, andere selbst beim Erhitzen nur schwer; es gibt Metalle, deren Salze sich alle mit Wasser verbinden, andere bilden nur wenige solcher Salze, welche dann das addirte Wasser auch leicht ausscheiden. Ebendasselbe Verhalten zeigen auch die Verbindungen der Salze mit Ammoniak, so dass das addirte Ammoniak — **Krystallisationsammoniak** genannt werden kann. Farbloses wasserfreies schwefelsaures Kupfer, $CuSO^4$, z. B. verbindet sich mit Wasser zu blauen oder grünen Salzen und mit Ammoniak zu violetten. Wenn man über das genannte Salz Wasserdampf leitet, so absorbirt es denselben und erhitzt sich; die eintretende



oxydul unterliegt der Oxydation relativ schwerer; dass es sich dennoch oxydiren kann, ersieht man aus der Bildung von unlöslichem Nickeloxyd, neben löslichem Nickelchlorür, beim Einleiten von Chlor in Wasser, in dem Nickelhydroxydul suspendirt ist: $3NiH^2O^2 + Cl^2 = NiCl^2 + Ni^2O^3 + 3H^2O$. Nickeloxyd entsteht auch beim Zuset-

---

Erhitzung ist viel bedeutender, wenn anstatt des Wassers Ammoniak übergeleitet wird, wobei das Salz in ein feines violettes Pulver zerfällt. Mit H^2O bildet es $CuSO^4 5H^2O$, mit NH^3 die Verbindung $CuSO^4 5NH^3$. Die Zahl der Molekeln Wasser und Ammoniak, welche vom Salze gebunden werden, ist ein und dieselbe; als Beweis, dass dieses Verhältniss kein zufälliges ist, lässt sich die bemerkenswerthe Thatsache anführen, dass das Wasser und das Ammoniak einander Molekel für Molekel ersetzen und die folgenden Verbindungen bilden können: $CuSO^4 5(H^2O)$; $CuSO^4 4(H^2O)NH^3$; $CaSO^4 3(H^2O)2NH^3$; $CuSO^4 2(H^2O)3NH^3$; $CuSO^4(H^2O)4NH^3$ und $CuSO^4 5NH^3$. Die letztere dieser Verbindungen ist von Heinrich Rose dargestellt worden und aus den von mir ausgeführten Versuchen geht hervor, dass mehr Ammoniak nicht addirt werden kann. Die Verbindung $CuSO^4 H^2O 4NH^3$ erhielt Berzelius, als er eine konzentrirte Lösung von Kupfervitriol, zu der er soviel Ammoniak zugegossen hatte, dass alles Kupferoxyd wieder in Lösung gegangen war, mit Weingeist versetzte. Das Substitutionsgesetz erleichtert auch hier das Verständniss der Erscheinung, denn NH^3 verbindet sich mit H^2O zu dem Ammonhydrate NH^4HO, infolge dessen die sich verbindenden Molekeln als gleichwerthige einander auch ersetzen können. Im Allgemeinen bilden diejenigen Salze beständige Ammoniakverbindungen, die auch beständige Verbindungen mit Krystallisationswasser bilden. Da aber das Ammoniak sich mit Säuren verbindet und da die von wenig energischen Basen gebildeten Salze sich ihren Eigenschaften nach mehr den Säuren (d. h. den Wasserstoffsalzen) nähern, als die energischere Basen enthaltenden Salze, so ist es auch zu erwarten, dass beständigere und leichter entstehende Ammoniak-Metallsalze solchen Metallen und deren Oxyden entsprechen werden, welche schwächere basische Eigenschaften besitzen. Hierdurch erklärt es sich, warum die Salze des Kaliums, Baryums und ähnl. keine ammoniakalischen Metallsalze bilden, wol aber die Salze des Silbers, Kupfers, Zinks u. s. w. und dass z. B. die Ammoniakverbindungen des Kupferoxyds beständiger sind als die des Silberoxyds, denn dieses verdrängt das erstere. Sodann erklärt sich auch der Unterschied in der Beständigkeit der Kobaltiaksalze, welche Salze des Kobaltoxyduls und höherer Oxyde des Kobalts enthalten, denn letztere sind schwächere Basen als CoO. *Die Natur der Kräfte und die Beschaffenheit der Erscheinungen, welche bei der Bildung der beständigsten Körper und solcher Verbindungen wie die mit Krystallisationswasser vor sich gehen, sind ein und dieselben, nur der Grad, in dem diese Kräfte hervortreten, ist ein verschiedener.* Es lässt sich dies durch die Betrachtung der Verbindungen des Kohlenstoffs bestätigen, da für dieses Element die Natur der Kräfte, welche bei der Bildung seiner Verbindungen in Wirkung kommen, bereits genau bekannt ist. Als Beispiel seien die beiden folgenden unbeständigen Kohlenstoffverbindungen angeführt: das sich leicht zersetzende Hydrat $C^2H^4O^2H^2O$, welches die Essigsäure $C^2H^4O^2$ (vom spez. Gew. 1,06) mit Wasser bildet und dessen Dichte (1,07) grösser, als die seiner beiden Bestandtheile ist, und die krystallinische Verbindung der Oxalsäure $C^2H^2O^4$ mit Wasser $C^2H^2O^4 2H^2O$. Die Bildung dieser beiden Verbindungen lässt sich voraussehen, wenn man von dem Kohlenwasserstoffe C^2H^6 ausgeht, in welchem, wie in jedem anderen, der Wasserstoff durch Chlor, Hydroxyl u. s. w. ersetzt werden kann. Bei der Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch Hydroxyl entsteht $C^2H^5(HO)$ — ein beständiges, unzersetzt destillirendes Produkt, dass über 100° erhitzt werden kann ohne Wasser auszuscheiden; es ist dies der gewöhnliche Aethylalkohol. Das zweite Substitutionsprodukt — $C^2H^4(OH)^2$ destil-

zen von unterchlorigsaurem Natrium zu dem Gemisch der Lösungen eines Nickelsalzes und eines Alkalis. Die Oxyde (und ihre Hydrate) des Ni und Co zeichnen sich durch ihre schwarze Farbe aus und besitzen eine nur schwach entwickelte Fähigkeit zur Vereinigung mit Säuren; das Nickeloxyd lässt sich sogar mit keiner Säure in

---

lirt gleichfalls ohne einer Aenderung zu unterliegen, aber es kann sich schon in H^2O und C^2H^4O (Aethylenoxyd oder Aldehyd) zersetzen; es siedet bei 197°, während das erste Hydrat, der Alkohol, bei 78° siedet. Die Differenz beträgt etwa 100. Das dritte Substitutionsprodukt müsste bei ungefähr 300° sieden, aber es zersetzt sich bei dieser Temperatur in H^2O und $C^2H^4O^2$, welches nur ein Hydroxyl enthält, während das andere Sauerstoffatom sich darin in demselben Zustande befindet wie in C^2H^4O. Es wird dies durch Folgendes bewiesen. Das Glykol $C^2H^4(HO)^2$ siedet bei 197° und zerfällt in Wasser und Aethylenoxyd, welches bei 13° siedet (der Siedepunkt des isomeren Aldehyds liegt bei 21°), folglich siedet das bei der Zersetzung des Hydrats entstehende Produkt um 184° niedriger, als das Hydrat $C^2H^4(HO)^2$. In derselben Weise zerfällt auch das Hydrat $C^2H^3(HO)^3$, das bei etwa 300° sieden müsste, in Wasser und das Produkt $C^2H^4O^2$, das bei 117° siedet, also um ungefähr 183° Grad niedriger, als das Hydrat $C^2H^3(HO)^3$, welches noch vordem es zu destilliren beginnt, zerfällt. Dieses so leicht zerfallende Hydrat ist aber das oben erwähnte Hydrat der Essigsäure, das gewöhnlich als eine Lösung betrachtet wird. Eine noch geringere Beständigkeit zeigen die folgenden Hydrate. $C^2H^2(HO)^4$ zerfällt gleichfalls in Wasser und das Hydrat $C^2H^2O(HO)^2 = C^2H^4O^3$, das Glykolsäure genannt wird (und zwei Hydroxyle enthält). Das nächstfolgende Substitutionsprodukt $C^2H(HO)^5$ zerfällt in H^2O und Glyoxalsäure $C^2H^4O^4$ (mit drei Hydroxylen). Das letzte aus C^2H^6 entstehende Hydrat $C^2(HO)^6$ ist die krystallinische Verbindung der Oxalsäure $C^2H^2O^4$ (die zwei Hydroxyle enthält) mit Wasser $2H^2O$. Das Hydrat $C^2(HO)^6 = C^2H^2O^4 2H^2O$ müsste nach dem oben Auseinandergesetzten bei ungefähr 600° sieden (denn das Hydrat $C^2H^4H^2O^2$ siedet bei etwa 200° und die Ersetzung von 4 H durch 4 Hydroxyle muss die Siedetemperatur um 400° erhöhen). Doch schon bei bedeutend niedrigerer Temperatur zerfällt es in $2H^2O$ und das Hydrat $C^2O^2(HO)^2$, das selbst noch Wasser ausscheiden kann. Ohne in weitere hierher gehörende Betrachtungen einzugehen, sei bemerkt, dass die Bildung der Hydrate oder der Verbindungen der Essig- und Oxalsäure mit Krystallisationswasser an dieser Stelle die Erklärung gefunden hat, die zu geben war, als wir die Behauptung aufstellten, dass die Verbindungen mit Krystallisationswasser durch dieselben Kräfte bedingt werden, welche auch zur Bildung anderer zusammengesetzter Verbindungen führen. Dass das Krystallisationswasser leicht ausgeschieden wird, ist nur eine ganz spezielle Eigenschaft, nicht aber das wichtigste Merkmal. Alle oben angeführten Hydrate C^2X^6 oder deren Zersetzungsprodukte sind in Wirklichkeit durch Oxydation des ersten Hydrats $C^2H^5(HO)$ — des gewöhnlichen Alkohols — mittelst Salpetersäure dargestellt worden (Sokolow und and.).

Die Erforschung der Fälle, in welchen ganze Molekeln zu Verbindungen zusammentreten, verspricht meiner Ansicht nach bei den Elementen der VIII-ten Gruppe —den Analogen des Eisens und des Platins—besonders fruchtbringende Resultate, wie schon an den Beispielen der zusammengesetzten Ammoniak-, Cyan-, Nitroso- und anderen Verbindungen zu ersehen ist, welche in dieser Gruppe leicht entstehen und sich durch ihre Beständigkeit auszeichnen. Daher sind diese Verbindungen im nächsten Kapitel ausführlicher als in allen vorhergehenden beschrieben. Die Fähigkeit der Elemente der VIII-ten Gruppe die angeführten zusammengesetzten Verbindungen zu bilden hängt aller Wahrscheinlichkeit nach von der Stellung ab, welche die VIII-te Gruppe der Elemente in der Reihe der anderen einnimmt. Da sie der VII-ten Gruppe folgt, welche den Typus RX^7 bildet, so muss vorausgesetzt



Verbindung bringen; es besitzt die Eigenschaften von MnO^2, denn es scheidet mit Säuren Sauerstoff aus und mit Salzsäure Chlor. Beim Lösen von Nickeloxyd in Ammoniak entsteht unter Ausscheidung von Stickstoff eine ammoniakalische Lösung von Nickeloxydul. Auch beim Erhitzen geht das Nickeloxyd in Oxydul über und scheidet Sauerstoff aus. Das Kobaltoxyd ist etwas beständiger; es besitzt schwache basiche Eigenschaften, denn es löst sich z. B. in Essigsäure ohne dass Sauerstoff entwickelt wird. Doch mit den gewöhnlichen Säuren scheidet es Sauerstoff aus und bildet Kobaltoxydulsalze. Die Gegenwart von Kobaltoxyd neben Kobaltoxydulsalzen erkennt man an der braunen Farbe der Lösung und an dem schwarzen Niederschlage, den Alkalien hervorrufen, sowie an der Chlorentwickelung, die beim Erwärmen solcher Lösungen mit Salzsäure eintritt. Kobaltoxyd entsteht nicht nur nach den oben beschriebenen Methoden, sondern auch beim Erhitzen von salpetersaurem Kobalt, wobei eine stahlgraue Masse hinterbleibt, die Spuren von Salpeter zurückhält und die beim Glühen unter Ausscheidung von Sauerstoff in eine dem Eisenoxyduloxyde analoge Verbindung von Kobaltoxyd mit Oxydul übergeht.

Unter den Legirungen des Nickels, die sich durch ihre für die Praxis so werthvollen Eigenschaften auszeichnen, ist die Legirung mit Eisen besonders bemerkenswerth. In der Natur findet sich dieselbe im **Meteoreisen**. Die in der St. Petersburger Akademie der Wissenschaften aufbewahrte Meteormasse von Pallas, welche im vorigen Jahrhundert in Sibirien niederfiel, hat ein Gewicht von 50 Pud (etwa 820 Kilo) und enthält auf 88 pCt Eisen etwa

werden, dass ihr der komplizirtere Typus RX^8 entsprechen wird. Dieser Typus tritt in der Verbindung OsO^4 auf, während die anderen Elemente der VIII-ten Gruppe nur Verbindungen nach den niederen Typen RX^2, RX^3, RX^4... bilden, so dass a priori zu erwarten ist, dass letzteren die Fähigkeit zukommen muss sich zu höheren Typen zu kompliziren.

Von den Reaktionen der Salze des Kobalt- und Nickeloxyduls müssen noch die folgenden angeführt werden. Cyankalium fällt aus den Lösungen von Kobaltsalzen einen Niederschlag, der sich im Ueberschusse des Reagens zu einer grünen Flüssigkeit löst. Beim Erwärmen derselben unter Zusatz von etwas Säure entsteht **Kalium-Kobaltcyanid**, — $K^3CoC^6N^6$ — ein dem rothen Blutlaugensalze entsprechendes Doppelsalz. Die Bildung dieses Salzes, die unter Entwickelung von Wasserstoff vor sich geht, beruht auf der Fähigkeit des Kobalts sich in alkalischer Lösung zu oxydiren, eine Fähigkeit, deren besondere Entwickelung wir bei den Kobaltsalzen betrachtet haben. Bei der Bildung des Kalium-Kobaltcyanids entsteht nun aus: CoC^2N^2+4KCN zunächst Kalium-Kobaltcyanür $K^4CoC^6N^6$ (dem gelben Blutlaugensalze entsprechend), das dann mit Wasser Aetzkali KHO, Wasserstoff H und das Salz $K^3CoC^6N^6$ bildet. Der Zusatz von Säure ist folglich zur Bindung des entstehenden Aetzkalis erforderlich. Aus wässrigen Lösungen krystallisirt das Kalium-Kobaltcyanid in durchsichtigen, sechsseitigen, gelben Prismen, die sich leicht im Wasser lösen. Es unterliegt denselben doppelten Umsetzungen, wie das rothe Blutlaugensalz, und bildet auch eine entsprechende Säure. Nickelsalze bilden keine dem Nickeloxyde entsprechenden Cyandoppelsalze.

10 pCt Nickel nebst einer geringen Menge anderer Metalle. **Argentan** oder **Neusilber** (Melchior) ist eine Legirung aus Nickel, Kupfer und Zink in verschiedenen Verhältnissen; gewöhnlich besteht sie aus 50 Theilen Kupfer, 25 Th. Zink und ungefähr 25 Th. Nickel. Sie besitzt das Aussehen des Silbers und kann, da sie nicht rostet, dasselbe in den meisten Fällen ersetzen. Nickellegirungen, die auch Silber enthalten, besitzen die Eigenschaften dieses Metalles noch in erhöhtem Grade. Wenn reiche Nickelfundorte entdeckt werden sollten, so wird dieses Metall eine ausgedehnte Verwendung finden und zwar sowol in reinem Zustande (da es nicht rostet und ein schönes Aussehen besitzt), als auch in Form von Legirungen. Mit Nickel bedeckte Stahlgeschirre weisen solche praktische Vorzüge auf, dass die bereits begonnene Fabrikation derselben sich wahrscheinlich sehr bedeutend ausdehnen wird.

Dreiundzwanzigstes Kapitel.

Platinmetalle.

Die sechs Metalle: Ru, Rh, Pd, Os, Ir und Pt werden **Platinmetalle** genannt, da sie in der Natur zusammen vorkommen und das Platin unter ihnen immer vorwaltet. Ihrem chemischen Charakter nach nehmen sie im periodischen Systeme, dem Fe, Co, Ni entsprechend, eine Stelle in der VIII-ten Gruppe ein.

Die Natürlichkeit des Ueberganges vom Ti, V zum Cu, Zn durch Vermittlung der Elemente der Eisengruppe ergibt sich aus allen Eigenschaften dieser Elemente und auch der Uebergang vom Zr, Nb, Mo zum Ag, Cd, In durch Vermittlung von Ru, Rh, Pd stimmt ebenso mit der Wirklichkeit überein wie die Stellung vom Os, Ir, Pt zwischen Ta, W einerseits und Au, Hg andrerseits. In allen diesen drei Fällen bilden die Elemente mit geringerem Atomgewichte (Cr, Mo, W) in ihren höheren Oxydationsstufen Säureoxyde mit dem Eigenschaften schwacher Säuren (und in ihren niederen Oxyden Basen), während die Elemente mit höherem Atomgewichte (Zn, Cd, Hg) selbst in ihren höchsten Oxydationsstufen nur Basen, jedoch mit schwach entwickelten basischen Eigenschaften bilden. Diese die Elemente der VIII-ten Gruppe charakterisirenden Uebergangs-Eigenschaften besitzen auch die Platinmetalle.

Unter den Platinmetallen sind die intermediären Eigenschaften von **Metallen, die schwache Säuren und schwache Basen bilden**, deutlich entwickelt, so dass unter ihren Oxyden kein einziges scharf hervortretentes Säureanhydrid vorhanden ist, obgleich die Oxydationsstufen eine grosse Verschiedenartigkeit zeigen, von der Form RO^4

an bis zu R^2O. Dass bei den Platinmetallen nur schwache chemische Kräfte in Wirkung treten steht mit der leichten Zersetzbarkeit ihrer Verbindungen, dem geringen Atomvolume der Metalle selbst und deren grossem Atomgewicht im Zusammenhange. Die Oxyde des Pt, Ir, Os können eigentlich weder Basen, noch Säuren genannt werden: sie verbinden sich sowol mit diesen, als auch mit jenen. Sie sind intermediäre Oxyde.

Das Atomgewicht des Osmiums, Iridiums und Platins liegt zwischen 190—194 und das des Rutheniums, Rhodiums und Palladiums zwischen 101—106. Es liegen also eigentlich zwei Reihen von Metallen vor, welche einander vollkommen parallel sind; von den drei Gliedern der ersten Reihe zeigt je eines eine grössere Aehnlichkeit mit je einem Gliede der zweiten Reihe: das Platin Pt ähnelt dem Palladium, das Iridium Ir dem Rhodium Rh und das Osmium Os dem Ruthenium Ru. Die **Gruppe** der Platinmetalle besitzt **zahlreiche gemeinsame Merkmale**, sowol in physikalischer als auch in chemischer Beziehung; ausserdem weisen die Platinmetalle auch viele gemeinsame Merkmale mit den Metallen der **Eisen**-Gruppe auf. Eine ziemlich nahe Uebereinstimmung zeigen z. B. die Atomvolume, die klein sind. Das Atomvolum der Eisenmetalle nähert sich—7, das der näheren Analoga des Palladiums—9 und das der Platinmetalle im engeren Sinne—9,4. Diesen relativ kleinen Atomvolumen entspricht sowol die schwere Schmelzbarkeit und die Zähigkeit, welche allen Eisen- und Platinmetallen eigen sind, als auch die geringe chemische Energie, wie dies mit besonderer Schärfe bei den schweren Platinmetallen zum Vorschein kommt. Alle Platinmetalle lassen sich durch Erhitzen und durch Einwirken verschiedener Reduktionsmittel sehr **leicht reduziren**, hierbei scheidet sich aus ihren Verbindungen der Sauerstoff oder die Halogengruppe aus und das Metall bleibt zurück. Es ist dies ein charakteristisches Kennzeichen, welches zahlreiche Reaktionen der Platinmetalle, sowie auch deren Vorkommen in der Natur fast ausschliesslich im **gediegenen Zustande** bedingt [1]). Die Reduzirbarkeit ist so bedeutend, dass die Chlorverbindungen schon durch Chlorwasserstoffgas zersetzt werden, namentlich beim Schütteln, Erwärmen und unter Druck. Es ist daher leicht zu verstehen, dass solche Metalle wie Zink, Eisen und and. die Platinmetalle aus ihren Lösungen ausserordentlich leicht ausscheiden—ein Verhalten, das auch in der Praxis bei der chemischen Verarbeitung der Platinmetalle benutzt wird.

1) Wells und Penfield beschrieben (1888) ein in kanadischen goldführenden Quarzen aufgefundenes Mineral—Sperryllith—das Arsenplatin $PtAs^2$ enthält. Bemerkenswerth ist es, dass dieses Mineral für die Stellung des Platins in einer Gruppe mit dem Eisen spricht, indem es sowol seiner krystallinischen Form (Dodekäeder des regulären Systems), als auch seiner chemischen Zusammensetzung nach dem Eisenkiese FeS^2 entspricht.

Alle Platinmetalle besitzen, wie auch die Eisenmetalle, eine graue Farbe, einen relativ geringen Metallglanz und sind sehr schwer schmelzbar. In letzterer Beziehung zeigen sie dieselbe Reihenfolge wie die Eisenmetalle: das Nickel schmilzt leichter und ist weisser als das Kobalt und das Eisen, und das Palladium ist im Vergleich mit dem Rhodium und Ruthenium und das Platin im Vergleich mit dem Iridium und Osmium leichter schmelzbar und weisser. Die salzartigen Verbindungen dieser Metalle sind roth oder gelb wie auch die meisten Salze der Metalle der Eisenreihe, aber sowol bei jenen als auch bei diesen weisen die verschiedenen Oxydationsformen verschiedene Färbungen auf. Sodann zeigen einige zusammengesetzte Verbindungen der Platinmetalle, ebenso wie einige zusammengesetzte Verbindungen der Eisenreihe, entweder besonders charakteristische oder grelle Farben oder sie sind vollkommen farblos.

In der Natur finden sich die Platinmetalle als gegenseitige Begleiter nur an wenigen Orten im Triebsande, aus welchem sie auf Grund ihrer sehr bedeutenden Dichte vom Sande und Thone mittels eines Wasserstromes leicht ausgewaschen werden können. Lager von Platinerzen kommen hauptsächlich an einigen Orten des mittleren Uralgebirges, sowie in Brasilien und in wenigen anderen Gegenden vor. Das aus dem Triebsande ausgewaschene Platinerz erscheint in Körnern von verschiedener Grösse und bildet zuweilen halbgeschmolzene Knollen [2]).

Alle Platinmetalle bilden mit den Halogenen Verbindungen, deren höchste Form RX^4 ist; meistens ist dieselbe jedoch äusserst unbeständig. Beständiger ist die niedere, dem Typus RX^2 entsprechende Form, welche aus der ersteren durch Ausscheidung von X^2 entsteht. In der Form RX^2 bilden die Platinmetalle beständigere Salze, welche nicht wenig Aehnlichkeit mit den gleichen Verbindungen der Eisenreihe zeigen, z. B. mit $NiCl^2$, $CoCl^2$, u. s. w. Diese Aehnlichkeit kommt sogar in der nahen Uebereinstimmung der Molekularvolume zum Ausdruck (das Volum von $PtCl^2$ beträgt 46, von $NiCl^2$ 50), obgleich die wahren Eisenmetalle in der Form

2) Die grösste Menge an Platin, etwa 2 Tonnen jährlich, wird im Uralgebirge gewonnen. Aus dem ausgewaschenen Platinerze wird noch mittels Quecksilber eine geringe Menge Goldes ausgezogen, das sich im Quecksilber löst, während das Platin darin unlöslich ist. Ferner sind in den Platinerzen immer auch die Metalle der Eisenreihe enthalten. Nach dem Auswaschen und Sortiren enthält das Platinerz meistens gegen 70—80 pCt. Platin, ungefähr 5—8 pCt. Iridium, etwas weniger Osmium und in noch geringeren Mengen die übrigen Platinmetalle: Palladium, Rhodium und Ruthenium. Zuweilen trifft man Körner aus fast reinem Osmium-Iridium, welche nur geringe Beimengungen enthalten. Das Osmium-Iridium lässt sich gut von den anderen Platinlegirungen trennen, da diese sich in Königswasser lösen, während das Osmium-Iridium darin beinahe unlöslich ist. Es gibt Platinkörner, die magnetische Eigenschaften besitzen.



RX^2 sehr beständige Verbindungen bilden, während die Platinmetalle in dieser Form öfters wie Suboxyde reagiren, indem sie in das Metall und die höhere Form zerfallen: $2RX^2 = R + RX^4$. Dieses wird natürlich durch die leichte Zersetzbarkeit von RX^2 in R und X^2 bedingt, wobei X^2 mit noch nicht zerfallenem RX^2 in Verbindung tritt.

Analog dem wie in der Reihe Fe, Co, Ni das Nickel nur diese niedere Oxydationsform bildet, während dem Kobalt und Eisen auch höhere und verschiedene Oxydationsformen entsprechen so bilden auch unter den Platinmetallen das Platin und Palladium nur die Formen RX^2 und RX^4, während das Rhodium und Iridium auch die intermediäre Form RX^3, die dem Oxyd von der Zusammensetzung R^2O^3 entspricht, und ausserdem auch Säureoxyde bilden, die der Eisensäure entsprechen und wie diese nur als unbeständige Salze existiren. Das **Osmium** und **Ruthenium** bilden nun wie das Mangan die verschiedenartigen Oxydationsformen, nicht nur RX^2, RX^3, RX^4 und RX^6, sondern auch die **höchste Oxydationsform**—RO^4, welche in keiner anderen Reihe auftritt und sich besonders dadurch charakterisirt, dass die Oxyde OsO^4 und RuO^4 flüchtige Substanzen von schwach sauren Eigenschaften darstellen. Sie ähneln hierin am meisten dem Uebermangansäureanhydride, das gleichfalls eine gewisse Flüchtigkeit zeigt [3]).

3) Zur Charakteristik der Platinmetalle in ihrer Beziehung zu den Eisenmetallen ist es von Wichtigkeit noch die beiden folgenden höchst bemerkenswerthen Eigenschaften anzuführen. Mit **Wasserstoff** bilden die Platinmetalle eine Art unbeständiger Verbindungen, indem sie dieses Gas absorbiren und es erst bei ziemlich starkem Erhitzen wieder abgeben. Diese Fähigkeit Wasserstoff zu absorbiren ist namentlich beim Platin und Palladium entwickelt und tritt auch beim Nickel auf, was sehr charakteristisch ist, da dem Platin und Palladium im System gerade das Nickel entspricht, das (nach den Versuchen von Graham und Raoult) eine ziemlich bedeutende Menge Wasserstoff aufzunehmen vermag. Die andere charakteristische Eigenschaft der Platinmetalle besteht in der Leichtigkeit, mit der sie beständige und eigenthümliche salzartige **Verbindungen mit Ammoniak** und **Doppelsalze** mit den **Cyaniden** der Alkalimetalle besonders in ihren niederen Oxydationsformen bilden.

Aus allem eben Angeführten geht deutlich hervor, dass die Elemente der Eisenreihe sich den Platinmetallen nähern, so dass die VIII-te Gruppe die Natürlichkeit erlangt, die man überhaupt zugleich mit einer gewissen Eigenartigkeit oder Individualität eines jeden Elementes fordern darf.

Das Platin wurde zum ersten Mal im vorigen Jahrhundert in Brasilien dargestellt, wo es auch seinen Namen vom spanischen Platina (kleines Silber) erhielt. Watson charakterisirte es in der Mitte des vorigen Jahrhunderts als selbständiges Metall. Wollaston entdeckte im Platin (im Jahre 1803) das Palladium und Rhodium und etwa um dieselbe Zeit unterschied Tennant das Iridium und Osmium. In den vierziger Jahren entdeckte Claus bei seinen Untersuchungen der Platinmetalle das Ruthenium. Claus, der Professor in Kasan war, verdankt die Chemie viele wichtige Aufklärungen über die Platinmetalle, z. B. die Hinweisung auf die merkwürdige Aehnlichkeit zwischen den Reihen Pd—Rh—Ru und Pt—Ir—Os.

Die **Verarbeitung der Platinerze** wird hauptsächlich zur Gewinnung des Platins selbst und seiner Legirungen mit Iridium und Rhodium ausgeführt, da diese am besten der

Wenn das Platin aus seiner Lösung in Königswasser durch Eindampfen und Glühen oder durch Einwirken von Reduktionsmitteln ausgeschieden wird, so erscheint es als eine pulverige Masse, die unter dem Namen Platinschwamm oder Platinschwarz bekannt ist. Dieselbe lässt sich bei Glühhitze in Cylindern zusammenschweissen und erscheint dann als ein kompaktes, jedoch nicht ganz homogenes Metall. Auf diese Weise wurde das Platin früher und wird zum Theil auch heute noch verarbeitet. Die einstmals in Russland benutzten Platinmünzen wurden gleichfalls nach dieser Methode hergestellt. In grösseren Mengen wurde das Platin zum ersten Male in den 50-er Jahren von Sainte-Claire Deville zum Schmelzen gebracht, welcher zu diesem Zwecke die Knallgasflamme und eine besondere Art kleiner, aus zwei über einander gestellten, ausgehöhlten Kalkstücken bestehende Flammöfen benutzte. Die obere oder seitliche Oeffnung eines solchen Ofens ist für den Brenner bestimmt, durch welchen das Knallgas oder ein Gemisch von Sauerstoff mit Leuchtgas eingeleitet wird, während durch die andere Oeffnung die Verbrennungsprodukte und die in der starken Glühhitze flüchtigen Beimengungen des Platins, namentlich Oxydverbindungen des Osmiums, Rutheniums und Palladiums entweichen. Dieses Verfahren wird gegenwärtig in der Technik zum Schmelzen des Platins benutzt [4]).

Einwirkung chemischer Reagentien und hoher Temperaturen widerstehen und ausserdem hämmerbar und dehnbar sind. Im Laboratorium und in der Technik werden Platindraht (z. B. in der Elektrotechnik) und verschiedene Gefässe aus Platin sehr häufig benutzt. Aus Platinretorten wird die konzentrirte Schwefelsäure destillirt und Platintiegel dienen zum Schmelzen, Glühen und Eindampfen. In Schalen aus iridiumhaltigem Platin löst man Gold und verschiedene andere Substanzen, da Platin-Iridiumlegirungen selbst von Königswasser nur wenig angegriffen werden. Eine sehr wichtige Eigenschaft der Platinmetalle ist ihre Unschmelzbarkeit in der Glühhitze der Schmelzöfen; nur das Palladium schmilzt etwas leichter.

4) Die technische Verarbeitung des Platins hat durch das Deville'sche Verfahren eine bedeutende Aenderung erlitten. Mit Hilfe desselben lassen sich aus reinen Platinerzen leicht iridium- und rhodiumhaltige Platinlegirungen darstellen, denn schon beim Schmelzen brennt der grösste Theil des Osmiums aus und man erhält eine homogene Masse, die sich sogleich hämmern und überhaupt verarbeiten lässt. An Ruthenium enthalten die Platinerze nur geringe Mengen. Wenn Blei beim Schmelzen zugegen ist, so löst sich das Platin in demselben und bildet eine sehr charakteristische Legirung von der Zusammensetzung PtPb. An feuchter Luft hält sich diese Legirung unverändert, während das im Ueberschuss vorhandene Blei unter dem Einflusse von Wasser und Kohlensäure in basisch kohlensaures Blei (Bleiweiss) übergeht; wenn das Gemisch darauf mit schwacher Säure behandelt wird, so löst sich das entstandene Bleiweiss und kann von der Legirung PtPb, die hierbei nicht angegriffen wird, getrennt werden. Aehnliche Bleilegirungen bilden auch die anderen Platinmetalle. Auf Grund der leichten Schmelzbarkeit dieser Legirungen lassen sich die Platinmetalle von der beigemengten Gangart und überhaupt von den sie begleitenden Erzen trennen. Wenn die erhaltene Bleilegirung darauf in einem Ofen, dessen Sohle aus Knochenasche besteht, der Oxydation unter-

Zur Darstellung reinen Platins muss das Erz in Königswasser gelöst werden, in welchem nur das Osmium-Iridium unlöslich ist. Die Platinmetalle gehen als Chloride von der Form RCl^4 und auch als niedere Chloridformen in Lösung, da z. B. die Chloride des Palladiums und Rhodiums von der Zusammensetzung RX^4 so unbeständig sind, dass sie sich schon beim Verdünnen mit Wasser theilweise zersetzen und in die beständigeren niederen Verbindungsformen übergehen, wobei die Ausscheidung des Chlors besonders leicht in Gegenwart solcher Substanzen, auf die dasselbe einwirken kann, erfolgt. Unter seinen Begleitern bildet das Platin das beständigste Chlorid $PtCl^4$, welches dem Erhitzen und der Einwirkung von Reduktionsmitteln am besten widersteht und nur schwer in die niedere Form $PtCl^2$ übergeht. Auf diesem Verhalten beruht die Darstellungsmethode von mehr oder weniger reinem Platin. Man setzt nämlich zu der Lösung in Königswasser so lange Aetzkalk oder Aetznatron zu, bis die Lösung gesättigt ist oder nur einen kleinen Ueberschuss an Alkali enthält. Besser ist es natürlich die Lösung vorher zur Vertreibung der überschüssigen Säure einzudampfen und schon hierdurch einen Theil der höheren Oxydationsformen der Begleiter des Platins in die niederen Formen überzuführen, was endgiltig durch das Alkali geschieht, denn das in den Chloriden RX^4 enthaltene Chlor wirkt auf das Alkali wie freies Chlor, indem es unterchlorigsaure Salze bildet. $PdCl^4$ z. B. wird auf diese Weise in $PdCl^2$ übergeführt: $PdCl^4 + 2NaHO = PdCl^2 + NaCl + NaClO + H^2O$. Auch $IrCl^4$ geht hierbei in $IrCl^3$ über, während das Platin in der Form $PtCl^4$ erhalten bleibt. Ferner benutzt man den Unterschied in den Eigenschaften der höheren und niederen Chlorirungsformen der Platinmetalle. Letztere werden aus ihren Lösungen z. B. durch Kalk gefällt, wobei das Platin in Form des Doppelsalzes $PtCl^4CaCl^2$ in Lösung bleibt und auf diese Weise von seinen Begleitern getrennt werden kann. Besser und vollständiger gelingt die **Trennung** mittels **Salmiak**, mit welchem das Platinchlorid einen in Wasser unlöslichen, gelben Niederschlag von **Platinsalmiak** $PtCl^4 2NH^4Cl$ gibt, während die Chloride der niederen Formen RCl^3 und RCl^2 mit Salmiak lösliche Doppelsalze bilden, so dass durch Zusatz von Salmiak nur das Platin ausgefällt wird. Man erhält also das Platin nach der Trennung entweder in Lösung als Calcium-Platinchlorid $PtCaCl^6$ oder als unlöslichen Platinsalmiak $Pt(NH^4)^2Cl^6$. Letzterer hinterlässt nun, wenn er nach dem Trocknen geglüht wird, das metallische Platin als Platinschwamm, welcher dann entweder durch Zusammenschweissen oder Schmelzen, wie oben angegeben, in kompaktes Metall übergeführt wird [5]).

worfen wird, so oxydirt sich alles Blei zu einem leichtflüssigen Oxyde, während die Platinmetalle unverändert bleiben.

5) Zur vollständigen Reinigung des Pt von beigemengtem Pd und Ir löst man

Das metallische Platin besitzt nach dem Schmelzen das spezifische Gewicht 21,1, es ist weicher als Eisen, aber härter als Kupfer, sehr dehnbar, so dass es sich leicht zu Draht und in dünne Platten und lange Röhren ausziehen und ausschmieden lässt. Als Platinschwamm (oder Platinschwarz) [6]) besitzt es die Fähigkeit Wasserstoff und andere Gase zu verdichten, worauf bereits hingewiesen worden ist. Mit den Halogenen tritt das Platin bei keiner Temparatur unmittelbar in Verbindung. Es wiedersteht der Einwirkung von HCl, HFl, HNO^3 und H^2SO^4, sowie dem Gemisch von Fluss- und Salpetersäure. Dagegen löst es sich in Königswasser und in allen Flüssigkeiten, die Chlor sowie Brom entwickeln können. Alkalien werden beim Glühen durch das Platin zersetzt, was auf der Fähigkeit des hierbei entstehenden Platinoxydes sich mit alkalischen Basen zu verbinden beruht, denn das Platinoxyd besitzt einen, wenn auch schwach entwickelten Säurecharakter. Schwefel, Phosphor (der PtP^2 bildet), Arsen und Silicium wirken auf das Platin beim Glühen mit grösserer oder geringerer Geschwindigkeit ein. Mit vielen Metallen bildet es Legirungen. Selbst Kohle verbindet sich mit dem Platin beim Glühen, so dass starkes und anhaltendes Glühen kohlenstoffhaltiger Substanzen in Platingefässen zu vermeiden ist. Hierauf beruht auch das Mattwerden der Platintiegel, wenn sie in einer russenden Flamme erhitzt werden. Das Platin legirt sich auch mit Zink, Blei, Zinn, Kupfer, Gold und

---

die Metalle von Neuem in Königswasser und dampft bis zur beginnenden Chlorentwickelung ein, worauf man wieder mit Salmiak oder KCl fällt. Der jetzt entstehende Niederschlag kann noch etwas Iridium enthalten, da $IrCl^4$ nur schwer in $IrCl^3$ übergeht, nicht aber Palladium, da $PdCl^2$ sich sehr leicht bildet und mit KCl ein leicht lösliches Doppelsalz gibt. Der etwas Iridium enthaltende Niederschlag wird nun vermischt mit Soda, in einem Tiegel geglüht, wobei das Platin in den metallischen Zustand, das Iridium dagegen in Oxyd übergeht. Der erhaltene Rückstand wird wieder mit Königswasser, aber mit kaltem und mit Wasser verdünntem, behandelt, wobei das Iridiumoxyd ungelöst bleibt, während vollkommen reines Platinchlorid, $PtCl^4$, in Lösung geht und als Ausgangspunkt zur Darstellung aller anderen Platinverbindungen dient.

6) Die Einwirkung fein zertheilten Platins auf viele gasförmige Stoffe haben wir schon früher betrachtet. Am besten wird zu diesem Zwecke das sogenannte **Platinmohr** benutzt, das in Form eines kohlenschwarzen Pulvers beim Einwirken von Schwefelsäure auf eine Legirung von Platin und Zink zurückbleibt und beim Einwirken von metallischem Zink auf die verdünnte Lösung eines Platinsalzes gefällt wird. Je feiner das Platin vertheilt ist, desto stärker und schneller verdichtet es Gase. In Gegenwart von Platinmohr lassen sich SO^2, H^2, C^2H^6O (Alkohol) und viele organische Stoffe durch den Sauerstoff der Luft oxydiren, mit dem sie sonst unmittelbar nicht in Verbindung treten. Ein Volum Platin kann mehrere Hundert Volume von Gasen verdichten. Die oxydirende Eigenschaft des Platinmohrs wird nicht nur im Laboratorium, sondern auch in der Technik utilisirt. Zu diesem Zwecke lassen sich sehr vortheilhaft Asbest und Holzkohle verwenden, wenn man sie zuerst mit einer Platinchlorid-Lösung tränkt und dann glüht, wobei sich das Platinmohr in den Poren dieser Körper absetzt.

Silber [7]). In Quecksilber löst es sich zwar nicht unmittelbar, aber Platinschwamm bildet mit Natriumamalgam — Platinamalgam, das auch beim Einwirken von Natriumamalgam auf eine Lösung von Platinchlorür entsteht und zu physikalischen Versuchen benutzt wird.

Die **Platinverbindungen** entsprechen den Typen: PtX^4 und PtX^2. Erstere entstehen bei überschüssigem Halogen in der Kälte und letztere beim Erhitzen oder beim Zerfallen der ersteren. Als Ausgangsmaterial dient das **Platinchlorid** oder **Platintetrachlorid**, $PtCl^4$, das beim Auflösen von Platin in Königswasser entsteht. Es krystallisirt aus solchen Lösungen beim Abkühlen oder im Exsikkator in rothbraunen, zerfliesslichen Krystallen, die Salzsäure enthalten: $PtCl^4 2HCl 6H^2O$ und sich wie eine wirkliche Säure verhalten, der Salze von der Zusammensetzung R^2PtCl^6 entsprechen, z. B. Platinsalmiak. Diese Krystalle scheiden bei schwachem Erwärmen oder beim Eindampfen ihrer Lösung zur Trockne oder besser nach dem Einwirken von $2AgNO^3$ (das 2 AgCl fällt) Salzsäure aus und geben mit Wasser eine gelbrothe Flüssigkeit, aus der sich beim Abkühlen Krystalle von der Zusammensetzung $PtCl^4 8H^2O$ ausscheiden. Die **Neigung zur Vereinigung** mit HCl und H^2O, d. h. zur **Bildung höherer krystallinischer Verbindungen**, die bei allen Platinverbindungen angetroffen wird, muss bei der Erklärung der Eigenschaften des Platins und der Bildung der zahlreichen komplizirten Verbindungen dieses Metalls immer in Betracht gezogen werden. Schwache Platinchlorid-Lösungen sind gelb; durch Wasserstoff werden sie vollständig reduzirt. Schwefligsäuregas und viele andere Reduktionsmittel führen das Platinchlorid zunächst in die niedere Oxydationsform, in das Platinchlorür $PtCl^2$ über. Die Fähigkeit, welche sich im Platintetrachlorid bei dessen Vereinigung mit Krystallisationswasser und mit HCl äussert, tritt sehr scharf und deutlich in der Eigenschaft dieses Chlorides mit den Salzen des Kaliums, Ammoniums, Rubidiums und and. Niederschläge zu bilden hervor. Ueberhaupt **bildet** das Platinchlorid **leicht Doppelsalze**: $R^2PtCl^6 = PtCl^4 + 2RCl$, wo R einwerthige Metalle wie Kalium oder Natrium bezeichnet. Infolge dessen entstehen beim Versetzen einer Platinchlorid-Lösung mit den Lösungen von KCl und NH^4Cl gelbe Niederschläge, welche in Wasser schwer und in Alkohol und Aether fast ganz unlöslich sind. ($PtCl^4$ selbst löst sich in Alkohol; IrK^3Cl^6 ist in Wasser, nicht aber in Alkohol löslich). Besonders bemerkenswerth ist es,

7) Zu beachten ist, dass das Platin, wenn es mit Silber zusammengeschmolzen wird oder wenn es als Amalgam vorliegt, in Salpetersäure löslich ist. Hierdurch unterscheidet es sich vom Golde und kann in diesem entdeckt werden, denn schmilzt man Gold mit Silber zusammen, so entsteht eine in Salpetersäure unlösliche Legirung, während eine Legirung von Platin mit Silber, wie soeben angeführt, durch Salpetersäure gelöst wird.



dass die Kaliumverbindungen hier, sowie in den meisten anderen Fällen, im wasserfreien Zustande ausgeschieden werden, während die Natriumverbindungen, die in Wasser und Alkohol löslich sind, wasserhaltige Krystalle bilden. Die Zusammensetzung $Na^2PtCl^66H^2O$ entspricht derjenigen der oben erwähnten Chlorwasserstoffverbindung. Die entsprechenden Verbindungen mit Baryum $BaPtCl^64H^2O$, mit Strontium $SrPtCl^68H^2O$, mit Calcium, Magnesium, Eisen, Mangan und auch mit vielen anderen Metallen sind in Wasser löslich [8]).

Beim Erhitzen von PtH^2Cl^6 auf 300° oder von Platin in einem Chlorstrome auf 230° bildet sich Platinchlorür $PtCl^2$. Entzieht man dem Rückstande durch Auswaschen mit Wasser unzersetztes

8) *Nilson*, der (1877) nach Bonsdorff, Topsoë, Cleve, Marignac und and. die Chloroplatinate verschiedener Metalle untersuchte, fand, dass die Verbindungen mit mono- und bivalenten Metallen wie H^2, K^2, $(NH^4)^2$ ... und Be, Ca, Ba ... im Platinchloride immer doppelt so viel Chlor enthalten als im addirten Metallchloride, z. B. $K^2Cl^2PtCl^4$, $BeCl^2PtCl^48H^2O$ u. s. w. Trivalente Metalle wie Al, Fe (als Oxyd), Cr, Di, Ce (als Oxydul) bilden Chloroplatinate vom Typus RCl^3PtCl^4, d. h. die Chlormengen verhalten sich in ihnen wie 3 : 4. Nur die Chloroplatinate des Indiums und Yttriums besitzen eine abweichende Zusammensetzung: $2(InCl^3)5PtCl^436H^2O$ und $4(YCl^3)5PtCl^451H^2O$. Die Chloroplatinate tetravalenter Elemente wie Th, Sn, Zr entsprechen dem Typus RCl^4PtCl^4, mit dem Verhältniss der Chlormengen wie 1 : 1 Auf diese Weise lässt sich also nach der Zusammensetzung der mit $PtCl^4$ gebildeten Chloroplatinate bis zu einem gewissen Grade über die Valenz (oder Werthigkeit) eines Elementes urtheilen. Viele der angeführten Chloroplatinate können ausserdem mit verschiedenen Mengen von Krystallisationswasser in Verbindung treten.

Dem $PtCl^4$ ähnelt das Platintetrabromid, sowie das PtJ^4, nur zersetzt sich letzteres noch leichter als das Chlorid. Beim Eindampfen einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Platintetrachlorid entsteht eine schwarze, wie Kohle aussehende, poröse Masse, die an der Luft zerfliesst und die Zusammensetzung $Pt(SO^4)^2$ besitzt. Dieses einzige Sauerstoffsalz vom Typus PtX^4 ist jedoch äusserst unbeständig. Es wird dieses durch den schwach sauren Charakter des **Platinoxyds**, d. h. des Oxyds von demselben Typus — PtO^2 bedingt. Wenn eine mit Soda versetzte, konzentrirte $PtCl^4$-Lösung der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt oder eingedampft und dann ausgewaschen wird, so erhält man im Rückstande platinsaures Natrium $Pt^3Na^2O^76H^2O$. Betrachtet man diese Zusammensetzung von demselben Standpunkte aus wie diejenige der Kiesel-, Titan-, Molybdän- und anderer Säuren, so ergibt sich die Formel $PtO(ONa)^22PtO^26H^2O$, d. h. es wiederholt sich hier derselbe Typus, den wir auch in der krystallinischen Verbindung des Platintetrachlorids mit Natriumchlorid oder mit Chlorwasserstoff gesehen haben, nämlich der Typus PtX^48Y, wo Y Molekeln von H^2O, HCl u. s. w. bezeichnet. Analoge Verbindungen, in denen das Platinoxyd PtO^2 die Rolle eines Säureoxydes spielt, entstehen auch mit anderen Alkalien. Behandelt man eine solche platinsaure Alkaliverbindung mit Essigsäure, so wird das Alkali durch letztere gebunden und es entsteht eine braune Masse von **Platinoxydhydrat** $Pt(OH)^4$, welches beim Erhitzen Wasser und Sauerstoff ausscheidet und sich unter schwacher Explosion zersetzt. Bei schwachem Erhitzen verliert dieses Hydrat zunächst Wasser und bildet das wasserfreie, sehr unbeständige Oxyd PtO^2. Zu demselben Typus gehört auch das Schwefelplatin PtS^2, das beim Einwirken von Schwefelwasserstoff auf eine $PtCl^4$-Lösung ausfällt. Im feuchten Zustande kann das Schwefelplatin Sauerstoff absorbiren und in das oben erwähnte, in Wasser lösliche schwefelsaure Salz übergehen. Mit den Sulfiden der Alkalimetalle bildet PtS^2 krystallinische Verbindungen.

Platintetrachlorid, so erhält man eine grünlich-graue oder braune, in Wasser wenig lösliche Masse von **Platinchorür** oder **Platindichlorid**, $PtCl^2$, dessen spezifisches Gewicht 5,9 beträgt. Dasselbe löst sich in Salzsäure zu einer sauren Flüssigkeit von der Zusammensetzung $PtCl^2 2HCl$, welche dem Typus der Doppelsalze PtR^2Cl^4 entspricht. Obgleich das Platinchlorür sich schon unter 500° zersetzt, so bildet es sich dennoch in geringer Menge auch bei höheren Temperaturen. Troost mit Hautefeuille und Seelheim beobachteten, dass bei starkem Glühen von Platin in einem Chlorstrome dasselbe sich allmählich gleichsam verflüchtige und in Krystallen wieder absetze. Hierbei entsteht natürlich das flüchtige Chlorid, wahrscheinlich $PtCl^2$, dass sich darauf wieder zersetzt und auf diese Weise die Bildung der Platinkrystalle bedingt.

Die oben beschriebenen Eigenschaften des Platins wiederholen sich mehr oder weniger deutlich oder mit einigen Abweichungen in den Begleitern und Analogen dieses Metalles; natürlich treten auch Unterschiede auf [9]). Alle Platinmetalle bilden beim Einwir-

---

9) Zur vergleichenden Charakteristik der Platinmetalle ist zu bemerken, dass das Palladium in seiner Verbindungsform PdX^2 ziemlich beständige salzartige Körper bildet. Das **Palladiumchlorür**, $PdCl^2$, entsteht bei der direkten Einwirkung von Chlor oder Königswasser (nur nicht im Ueberschusse oder in verdünnter Lösung) auf metallisches Palladium; es bildet eine braune Lösung, die mit den Lösungen von Metalljodiden einen in Wasser unlöslichen, schwarzen Niederschlag von **Palladiumjodür**, PdJ^2, bildet (in dieser wie in vielen anderen Beziehungen ähnelt das Pd dem Hg in der Form HgX^2); mit einer Lösung von HgC^2N^2 entsteht ein gelblich-weisser Niederschlag von Palladiumcyanür, PdC^2N^2, das sich in Cyankalium löst und Doppelsalze $M^2PdC^4N^4$ bildet.

Der sich im Königswasser lösende Theil des Platinerzes, welcher dann mit Salmiak oder KCl gefält wird, enthält kein Palladium. Dieses bleibt in Lösung, da $PdCl^4$ in $PdCl^2$ übergeht, das, wie auch alle anderen niederen Chloride (die Chlorüre) der Platinmetalle, durch Salmiak nicht gefällt wird. Zink (wie auch Eisen) scheidet aus der durch Salmiak nicht fällbaren Lösung alle Platinmetalle (auch Kupfer und and.) aus. In diesen durch Zink gefällten Platinrückständen findet sich auch das Palladium. Beim Behandeln derselben mit verdünntem Königswasser geht alles Palladium als $PdCl^2$ zugleich mit etwas $PtCl^4$ in Lösung, während der grösste Theil — Ir, Rh und and. — ungelöst bleibt. Aus dem Gemisch von $PdCl^2$ und $PtCl^4$ scheidet man das Platin mittelst Salmiak aus und fällt dann das Palladium durch KJ oder HgC^2N^2. Nach Wilm (1881) lässt sich aus einer unreinen Palladiumlösung eine reine Verbindung dieses Metalles leicht darstellen, wenn man die Lösung mit Ammoniak übersättigt und, nach dem Abfiltriren des ausgefällten Eisens, das Filtrat mit HCl versetzt; hierbei scheidet sich ein gelber Niederschlag von $PdCl^2 2NH^3$ aus, während alle Beimengungen in Lösung bleiben. Durch Glühen dieser Ammoniakverbindungen oder von Palladiumcyanür, PdC^2N^2, erhält man das **metallische Palladium**. Dasselbe kommt gediegen auch in der Natur vor, jedoch selten; es ist weisser als das Platin, besitzt das spezifische Gewicht 11,8, schmilzt und verflüchtigt sich auch bedeutend leichter als das Platin; beim Glühen oxydirt es sich oberflächlich, scheidet aber bei höherer Temperatur den absorbirten Sauerstoff wieder aus. An der Luft behält es seinen Metallglanz (absorbirt auch keinen Schwefel) und wird daher mit Vortheil an Stelle des Silbers zum Auftragen feiner Theilungen bei astronomischen und ähnl. Apparaten benutzt. Die bemerkenswertheste Eigenschaft des

ken eines Ueberschusses von Chlor oder Oxydationsmitteln Verbin-

Palladiums ist seine von Graham entdeckte, grosse **Absorptionsfähigkeit für Wasserstoff.** Glühendes Palladium absorbirt bis zu 940 Volume Wasserstoff oder etwa 0,7 pCt. dem Gewichte nach, was mit der Bildung der Verbindung Pd^3H^2 nahe übereinstimmt und wahrscheinlich durch die Entstehung von **Palladiumwasserstoff** Pd^2H bedingt wird. Die Absorption erfolgt auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn das Palladium z. B. als Elektrode, an der sich Wasserstoff ausscheidet, benutzt wird. Sein Aussehen und seine metallischen Eigenschaften behält das Palladium bei der Wasserstoffabsorption bei, nur sein Volum nimmt um ungefähr 10 pCt. zu; es werden also durch den eintretenden Wasserstoff die Palladiumatome auseinander geschoben, getrennt, während der Wasserstoff selbst bis auf $^1/_{900}$ seines Volums zusammengepresst wird. Es weist dies auf eine starke chemische Anziehungskraft hin; die Absorption erfolgt auch unter Entwickelung von Wärme (vergl. Seite 160 und Kap. XIV. Anm. 44). Beim Erhitzen und bei Verringerung des Druckes scheidet sich der absorbirte Wasserstoff leicht wieder aus. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich das Wasserstoffpalladium nicht, aber an der Luft tritt zuweilen Selbsterglühen ein, indem der Wasserstoff auf Kosten des Luftsauerstoffs verbrennt. Der durch Palladium absorbirte Wasserstoff wirkt auch auf viele Lösungen reduzirend; überhaupt weisen alle Merkmale auf das gleichzeitige Vorhandensein einer bestimmten Verbindung und eines physikalisch verdichteten Gases hin. Es ist dies eines der besten Beispiele für den Zusammenhang zwischen chemischen und physikalischen Vorgängen, auf den wir schon vielfach hingewiesen haben. Wir bringen noch einmal in Erinnerung, dass analog dem Palladium und Platin auch die anderen Metalle der VIII-ten Gruppe, und sogar Kupfer, sich mit Wasserstoff verbinden können. Dass Röhren aus Eisen und Platin Wasserstoff durchlassen, beruht natürlich auf der Bildung ähnlicher Verbindungen, denn durch Palladium geht der Wasserstoff am leichtesten durch.

Das **Rhodium** bleibt bei der Verarbeitung von gediegenem Platin gewöhnlich mit dem in verdünntem Königswasser nicht löslichen Iridium zurück. Das Gemisch von Rh und Ir löst man in Chlorwasser oder durch Einwirken von Chlor in Gegenwart von NaCl-Lösung, wobei beide Metalle (wenn nur erwärmt wird) als Chloride, $RhCl^3$ und $IrCl^3$, in Lösung gehen und mit NaCl lösliche Doppelsalze bilden. Die Trennung lässt sich nach mehreren Methoden ausführen. Das Doppelsalz des Iridiums mit NaCl ist auch in Alkohol löslich, das des Rhodiums dagegen nicht. Beim Einwirken von verdünntem Königswasser auf das Gemisch der beiden Chloride geht $IrCl^3$ in $IrCl^4$ über, während $RhCl^3$ unverändert bleibt; Salmiak fällt dann nur das Iridium als $Ir(NH^4)^2Cl^6$ und beim Eindampfen der rosafarbenen Lösung scheidet sich das Rhodium als krystallinisches Salz $Rh(NH^4)^3Cl^6$ aus. Beim Zusammenschmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium gehen das Rhodium und seine verschiedenen Oxydationsstufen in Lösung und bilden das in Wasser lösliche schwefelsaure Salz, was für das Rhodium, das in seinen Eigenschaften viel Aehnlichkeit mit den Eisenmetallen zeigt, sehr charakteristisch ist. Das Iridium wird durch saures schwefelsaures Kalium nicht angegriffen. Beim Zusammenschmelzen mit KHO und $KClO^3$ oxydirt sich das Rhodium, wie auch das Iridium, geht aber darauf nicht in Lösung; hierdurch unterscheidet es sich vom Ruthenium. Jedenfalls bildet das Rhodium unter den gewöhnlichen Bedingungen immer Salze von der Form RX^3, nicht aber von anderen Formen. Diesem Typus entsprechend sind nicht nur Haloid-, sondern auch Sauerstoffsalze des Rhodiums bekannt, was bei den Platinmetallen nur selten der Fall ist. $RhCl^3$ existirt in einer unlöslichen, wasserfreien Form und als ein lösliches Salz, das leicht Doppelsalze und Verbindungen mit Krystallisationswasser bildet und das sich in Wasser zu einer rosafarbenen Flüssigkeit löst. Aus letzterer lassen sich leicht Doppelsalze vom Typus RhM^3Cl^6 und RhM^2Cl^5 darstellen, z. B. $K^3RhCl^63H^2O$ und $K^2RhCl^5H^2O$. Die Doppelsalze des ersten Typus gehen beim Kochen ihrer Lösungen in die Salze des zweiten Typus

dungen vom Typus RX^4, z. B. RO^2,RCl^4 u. s. w. Es ist dies die

über (wenigstens das Salz $Rh(NH^4)^3Cl^6$). Kocht man eine mit starker Kalilauge versetzte $RhCl^3$-Lösung, so fällt das Hydroxyd $Rh(OH)^3$ als schwarzer Niederschlag aus, wenn dagegen die Kalilauge allmählich zugesetzt wird, so entsteht ein gelber Niederschlag, der mehr Wasser enthält. Dieses gelbe Rhodiumhydroxyd löst sich in Säuren zu einer gelben Flüssigkeit, die erst beim Kochen die rosa Farbe annimmt. Augenscheinlich gehen hier Aenderungen vor, die denen der Chromoxydsalze entsprechen, aber noch wenig erforscht sind. Das schwarze Rhodiumhydroxyd unterscheidet sich vom gelben durch seine Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Säuren. Durch Glühen der Rhodiumverbindungen in Wasserstoff oder durch Fällen seiner Salze mit Zink erhält man leicht das metallische Rhodium, das dem Platin ähnelt und das spezifische Gewicht 12,1 besitzt. Ameisensäure wird durch Rhodium bei Zimmertemperatur unter Entwickelung von Wärme in H^2 und CO^2 zersetzt (Deville). In der Form RX^3 geben die Salze des Rhodiums und Iridiums mit den schwefligsauren Alkalimetallen schwer lösliche Niederschläge von schwefligsauren Doppelsalzen der Zusammensetzung $R(SO^3Na)^3H^2O$, so dass sie auf diese Weise ausgefällt und auch von einander getrennt werden können, denn beim Einwirken von konzentrirter Schwefelsäure auf ein Gemisch der genannten Doppelsalze des Rh und Ir entsteht lösliches schwefelsaures Iridium, während das rothe schwefligsaure Natrium-Rhodium ungelöst bleibt. Zu bemerken ist, dass die Oxyde Ir^2O^3 und Rh^2O^3 relativ beständig sind und leicht entstehen. Das **Iridiumsesquioxyd**, Ir^2O^3, entsteht beim Glühen des Chlorids $IrCl^3$ und dessen Verbindungen mit Na^2CO^3; nach dem Auswaschen der erhaltenen Schmelze mit Wasser bleibt es in Form eines schwarzen Pulvers zurück, das bei starkem Erhitzen in Sauerstoff und Iridium zerfällt. In Säuren ist es unlöslich, was auf den schwachen basischen Charakter des Iridiumsesquioxyds hinweist, das viel Aehnlichkeit mit solchen Oxyden wie Co^2O^3, CeO^2, PbO^2 u. s. w. zeigt. Beim Zusammenschmelzen mit $KHSO^4$ geht es nicht in Lösung. Eine viel energischere Base ist das Rhodiumsesquioxyd, Rh^2O^3, das sich beim Schmelzen mit $KHSO^4$ löst.

Das **Iridium** ist seiner Menge nach der wichtigste Begleiter des Platins. Seine Gewinnung ist weiter unten beim Osmium-Iridium beschrieben. In der Technik hat es in letzter Zeit in Form seines Oxydes Ir^2O^3 Verwendung gefunden. Dasselbe entsteht beim Glühen vieler Iridiumverbindungen mit Wasser, lässt sich durch Wasserstoff leicht reduziren und ist in Säuren unlöslich. In der Porzellanmalerei wird es zur Herstellung schwarzer Farben benutzt. Das Iridium selbst ist schwerer schmelzbar als das Platin, nach dem Schmelzen wirkt es auf Säuren, selbst auf Königswasser nicht ein; es ist sehr hart, schwer hämmerbar und besitzt das spezifische Gewicht 21,1. In Pulverform löst es sich in Königswasser, oxydirt sich sogar theilweise beim Erhitzen, entzündet Wasserstoff und zeigt überhaupt viel Aehnlichkeit mit dem Platin. Beim Einwirken von Chlor im Ueberschusse entsteht das Chlorid $IrCl^4$, das schon bei 50° Chlor ausscheidet und in seinen Doppelsalzen beständiger ist; aber auch diese gehen beim Einwirken von Schwefelsäure in $IrCl^3$ über.

Die wichtigste Eigenschaft des **Rutheniums** und **Osmiums** besteht darin, dass sich diese Metalle beim Erhitzen an der Luft oxydiren und **flüchtige**, einen eigenthümlichen Geruch (nach J oder N^2O^3) besitzende Oxyde von der Zusammensetzung RuO^4 und OsO^4 bilden. Diese beiden höchsten Oxyde sind feste Körper, die sehr leicht bei ungefähr 100° überdestilliren; ersteres ist gelb, letzteres farblos. Sie werden **Anhydride der Ueberruthenium-** und **Ueberosmiumsäure** genannt, obgleich ihre wässrigen Lösungen (beide lösen sich langsam in Wasser) nicht sauer reagiren, keine Kohlensäure aus K^2CO^3 verdrängen, keine krystallinischen Salze mit Basen bilden und sich beim Kochen ihrer alkalischen Lösungen ausscheiden (indem hierbei die Salze durch überschüssiges Wasser zersetzt werden). Die Formeln OsO^4 und RuO^4 entsprechen den Dampfdichten. Deville bestimmte die Dampfdichte des Ueber-

höchste Form beim Platin und Palladium [10]), während die übrigen Platinmetalle, wie das Eisen, auch Säuren vom Typus RX^6 oder genauer

osmiumsäureanhydrides in Beziehung auf Wasserstoff zu 128; die Formel OsO^4 erfordert 127,5. Diese Oxydform des Osmiums ist von Tennant und Vauquelin entdeckt und von Berzelius, Wöhler, Fritzsche und Struve, Deville, Claus und and. untersucht worden, trotzdem sind viele sich auf dieselbe beziehende Fragen noch immer nicht entschieden. Es ist zu beachten, dass RO^4 die höchste Oxydform und RH^4 die höchste aller bekannten Formen von Wasserstoffverbindungen ist; da nun die höchsten Formen der Säurehydrate: SiH^4O^4, PH^3O^4, SH^2O^4, $ClHO^4$ — immer je vier Sauerstoffatome enthalten, so muss dies offenbar die Grenzzahl für die einfachsten Formen der Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen sein. Auf *mehrere* Atome eines Elementes oder verschiedener Elemente können auch mehr als O^4 und H^4 kommen, niemals kann aber eine Molekel auf ein Atom mehr Sauerstoff oder Wasserstoff enthalten. Die einfachsten Verbindungen des Wasserstoffs und Sauerstoffs lassen sich daher durch die folgende Zusammenstellung erschöpfend darstellen RH^4, RH^3, RH^2, RH, RO, RO^2, RO^3, RO^4. Die beiden äussersten Formen RH^4 und RO^4 kommen nur bei solchen Elementen vor, wie C, Si und Os, Ru, welche auch mit Chlor Verbindungen von der Form RCl^4 bilden. Die Verbindungen dieser äussersten Formen, RH^4 und RO^4, sind wenig beständig, sie scheiden leicht ihren Sauerstoff oder Wasserstoff zum Theil oder sogar vollständig aus.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Verbindungen des Rutheniums und Osmiums dient entweder das **Osmium-Iridium**, (dessen Zusammensetzung zwischen IrOs und $IrOs^4$ mit dem spezifischen Gewicht von 16 bis 21 schwankt und) welches in den Platinerzen vorkommt (die sich durch ihre krystallinische Struktur, ihre Härte und Unlöslichkeit in Königswasser von den Platinkörnern auszeichnen), oder es werden dazu die unlöslichen Rückstände benutzt, welche bei der Behandlung des Platins mit Königswasser zurückbleiben. In diesem Material waltet das Osmium vor, dessen Menge zuweilen 30—40 pCt. erreicht, während selten mehr als 4—5 pCt. Ruthenium darin enthalten sind. Bei der Verarbeitung wird das Osmium-Iridium zuerst mit 6 Theilen Zink zusammengeschmolzen und darauf, nachdem das Zink durch schwache Salzsäure extrahirt worden ist, nach der Methode von Fritzsche und Struve in ein Gemisch von geschmolzenem Aetzkali mit Berthollet'schem Salze eingetragen. Wenn nun die im eisernen Tiegel erhaltene dunkle Schmelze mit Wasser behandelt wird, so gehen Osmium und Ruthenium als Salze von der Zusammensetzung R^2OsO^4 und R^2RuO^4 in Lösung, während ein Gemisch von Iridiumoxyden (zum Theil mit Os, Rh, Ru) und unangegriffene Körner des Erzes ungelöst bleiben. Nach der Methode von Fremy werden die Osmium-Iridium-Körner direkt in einem Luft- oder Sauerstoffstrome in einem Porzellanrohr bis zur Weissgluth erhitzt; das hierbei entstehende flüchtige Ueberosmiumsäureanhydrid wird in einer gut abgekühlten Vorlage aufgefangen und das Ruthenium bildet ein krystallinisches Sublimat von RuO^2, das infolge seiner geringen Flüchtigkeit in den kälteren Theilen der Röhre zurückbleibt. Ueberrutheniumsäureanhydrid RuO^4 bildet sich nicht, während Iridium und die übrigen Metalle sich nicht oxydiren oder keine flüchtigen Produkte bilden. Man erhält also nach dieser einfachen Methode direkt trocknes und reines OsO^4 in der Vorlage und RuO^2 als Sublimat im Rohre. Die durchzuleitende Luft muss vorher durch Schwefelsäure streichen und zwar nicht allein des Trocknens wegen, sondern auch um organischen, reduzirend wirkenden Staub zurückzuhalten. Die OsO^4-Dämpfe müssen stark abgekühlt und zuletzt in Kalilauge geleitet werden. Die dritte von Wöhler zur Verarbeitung des Osmium-Iridiums vorgeschlagene Methode ist die am häufigsten benutzte. Wenn ein inniges Gemisch von Osmium-Iridium mit Kochsalz in einem feuchten Chlorstrome schwach erhitzt wird (damit das NaCl nicht schmelze), so bilden die Metalle Verbindungen mit Cl und NaCl, während das entstehende $OsCl^4$ durch die Feuchtigkeit in OsO^4 über-

$H^2RO^4 = RO^2(HO)^2$ (dem Typus der Schwefelsäure) bilden; dieselben existiren jedoch, wie auch die Eisen- und Mangansäure nur in Form ihrer Salze von der Zusammensetzung K^2RO^4 oder $K^2R^2O^7$ (wie die doppeltchromsauren Salze). Man erhält diese Salze analog

---

geführt wird, das sich dann verdichten lässt. Das Ruthenium bildet hierbei, sowie auch bei anderen Operationen, niemals direkt RuO^4, sondern es geht immer als lösliches rutheniumsaures Kalium K^2RuO^4, das beim Schmelzen mit KHO und $KClO^3$ oder KNO^3 entsteht, in Lösung. Die beim Vermischen mit Säuren aus der orangefarbigen Lösung des Salzes frei werdende Rutheniumsäure zerfällt sofort in flüchtiges Ueberrutheniumsäureanhydrid und unlösliches Rutheniumoxyd: $2K^2RuO^4 + 4HNO^3 = RuO^4 + RuO^2 2H^2O + 4KNO^3$. Aus den oben beschriebenen Verbindungen des Osmiums und Rutheniums lassen sich alle anderen Verbindungen und die Metalle selbst durch Reduktion (mittelst Wasserstoff, Metallen, Ameisensäure u. s. w.) darstellen.

OsO^4 lässt sich leicht und nach vielen Methoden reduziren. Organische Substanzen werden bei dieser Reduktion geschwärzt (worauf die Anwendung bei der Untersuchung mikroskopischer Präparate, namentlich von Nerven, beruht). Obgleich das Ueberosmiumsäureanhydrid mit Wasserstoff überdestillirt werden kann, so tritt die Reduktion schon bei schwachem Glühen des Gemisches von OsO^4 mit H ein. Beim Einbringen in eine Flamme oxydirt sich das Osmium zu OsO^4, dessen Dämpfe jedoch wieder reduzirt werden, wobei die Flamme ein helles Licht ausstrahlt. Mit glühender Kohle verpufft OsO^4 wie Salpeter. Aus seinen wässrigen Lösungen wird das Anhydrid durch Zn und sogar durch Hg und Ag zu niederen Oxyden oder selbst zu Metall reduzirt. Sehr leicht erfolgt die Reduktion durch solche Reduktionsmittel wie H^2S, $FeSO^4$, SO^2, Weingeist und and.

Die niederen Oxyde des Osmiums, Rutheniums und der anderen Platinmetalle sind nicht flüchtig, was zu beachten ist, da bei anderen Elementen das Umgekehrte der Fall ist. Vergleicht man SO^2 mit SO^3, As^2O^3 mit As^2O^5, P^2O^3 mit P^2O^5, CO mit CO^2 u. s. w., so sieht man, dass die höheren Oxyde immer weniger flüchtig, als die niederen sind. Beim Osmium sind dagegen alle Oxyde mit Ausnahme des höchsten nicht flüchtig, woraus geschlossen werden muss, dass die höchste Oxydform einfacher als die niederen zusammengesetzt sein muss. Möglicher Weise verhält sich OsO^2 zu OsO^4, wie C^2H^4 zu CH^4, d. h. es entspricht vielleicht Os^2O^4 oder einer noch höheren polymeren Formel. Das grössere Molekulargewicht würde dann die geringere Flüchtigkeit der niederen Oxyde des Osmiums erklären.

Das **Ruthenium** und **Osmium** besitzen, wenn sie durch Glühen oder Reduktion aus ihren Verbindungen als Pulver erhalten werden, eine viel geringere Dichte, als im geschmolzenen Zustande, und unterscheiden sich dann auch in ihrer Reaktionsfähigkeit; sie schmelzen viel schwerer als das Platin und Iridium, und das Ruthenium ist wieder leichter schmelzbar als das Osmium. Pulveriges Ruthenium besitzt das spezifische Gewicht 8,5, geschmolzenes 11,4, und pulveriges Osmium 20 und halbgeschmolzenes oder richtiger in der Knallgasflamme zusammengebackenes 21,4. Schwach geglühtes Osmiumpulver oxydirt sich leicht an der Luft und beim Glühen verbrennt es wie Zunder direkt zu OsO^4. Das Ruthenium oxydirt sich schwerer und bildet direkt nur das Oxyd RuO^2. Die Oxyde von der Zusammensetzung RO, R^2O^3 und RO^2 (sowie deren Hydrate) lassen sich aus den höheren Oxyden und aus den Chloriden des Osmiums und Rutheniums darstellen, welche den Chloriden der anderen Metalle sehr ähnlich sind. Auf Borneo ist das Ruthenium in platinhaltigem Triebsande als Mineral *Laurit*, Ru^2S^3, in grauen Oktaëdern von spezifischen Gewichte 7,0 aufgefunden worden.

Nach Debray und Joly schmilzt RuO^3 bei 25°; es siedet bei 100° und löst sich in KHO unter Entwickelung von Sauerstoff und Bildung von $KRuO^4$ (das mit $KMnO^4$ nicht isomorph ist).

den mangan- und eisensauren Salzen durch Zusammenschmelzen der Oxyde und sogar der Metalle selbst mit Salpeter und besser mit Kaliumhyperoxyd. Sie sind in Wasser löslich, desoxydiren sich leicht und bilden mit Säuren keine Säureanhydride, sondern zerfallen oder bilden (wie die Salze der Eisensäure) Sauerstoff und basisches Oxyd (in dieser Weise reagiren die Salze der Iridiums und Rhodiums, da sie weiter keine höheren Oxydationsformen bilden) oder gehen in die niedere und höhere Oxydationsform über, reagiren also wie die Salze der Mangansäure (oder theilweise auch der salpeterigen und phosphorigen Säure). In dieser letzteren Weise reagiren die Salze des Osmiums und Rutheniums, da sie die höheren Oxydationsformen OsO^4 und RuO^4 bilden können; die Reaktion lässt sich ihrem Wesen nach durch die Gleichung: $2OsO^3 = OsO^2 + OsO^4$ zum Ausdruck bringen [11]).

Das Platin und seine Analoga bilden, ebenso wie das Eisen mit seinen Analogen, komplizirte, relativ beständige Cyan- und Ammoniak-Verbindungen, welche den Ferrocyanverbindungen und den Kobaltiaksalzen entsprechen (vergl. das vorhergehende Kap.).

Wenn Platinchlorür $PtCl^2$ (das in Wasser unlöslich ist) allmäh-

---

10) Obgleich das Palladium dieselben Verbindungsformen (mit Cl) bildet wie Pt, so lassen sich diese doch unvergleichlich leichter reduziren als $PtCl^4$; beim Iridium findet die Reduktion noch leichter statt. Iridiumtetrachlorid, $IrCl^4$, wirkt wie ein Oxydationsmittel, indem es $^1/_4$ seines Chlors leicht auf viele andere Stoffe überträgt und dieses Chlor auch beim Erwärmen leicht ausscheidet. Nur bei niedriger Temperatur wird $IrCl^3$ durch Chlor und Königswasser in $IrCl^4$ übergeführt. Das Iridiumsesquichlorid, $IrCl^3$, (dem vielleicht die Formel $Ir^2Cl^6 = IrCl^2IrCl^4$ zukommt) ist die beständigste Chlorverbindung, es bildet sich auch leichter als $IrCl^4$. In Wasser ist es unlöslich, aber es löst sich in einer KCl-Lösung, weil dann das lösliche Doppelsalz K^3IrCl^6 entsteht. Die Form IrX^3 entspricht dem basischen Oxyde Ir^2O^3, das dem Oxyde Fe^2O^3 und namentlich Co^2O^3 ähnlich ist. Daher entsprechen dieser Form ebensolche Ammoniakverbindungen wie dem Kobaltoxyde. Obgleich die Iridiumsäure in Gestalt des Salzes $K^2Ir^2O^7$ erhalten wird, so fehlt doch, wie auch beim Eisen (und Chrom), das entsprechende Chlorid $IrCl^6$. Ueberhaupt lässt sich hier, wie auch bei anderen Elementen, nach der Form der Oxyde noch nicht über die der Chloride urtheilen. Ebenso wie nur SCl^2 und nicht SCl^6 existirt, so ist auch — trotz der Existenz von $IrO^2(RO)^2$ — nur $IrCl^4$ und nicht $IrCl^6$ vorhanden; aber auch $IrCl^4$ ist, wie auch SCl^4, unbeständig und gibt leicht einen Theil seines Chlors ab. Das Iridium zeigt in dieser Beziehung eine grosse Aehnlichkeit mit dem Rhodium (wie Pt mit Pd). Das Rhodium scheint überhaupt kein $RhCl^4$ zu bilden, während $RhCl^3$ sehr beständig ist, wie auch andere Salze von der Form RhX^3, obgleich dieselben, in Uebereinstimmung mit den allgemeinen Eigenschaften der Platinverbindungen, durch Erhitzen und durch starke Reagentien leicht bis zum Metall reduzirt werden. Beim Einwirken von trocknem Chlor auf Osmium entsteht $OsCl^4$, das mit Wasser (sowie Osmium mit feuchtem Chlor) OsO^4 bildet, obgleich es grösstentheils, wie ein Säurechloranhydrid, in $Os(HO)^4$ und 4HCl zerfällt. Im Osmium tritt überhaupt der Säurecharakter mehr hervor, als im Pt und Ir. Durch Ausscheiden von Chlor geht $OsCl^4$ in das unbeständige $OsCl^3$ und das beständige, lösliche $OsCl^2$ über, das seinen Eigenschaften und Reaktionen nach dem $PtCl^2$ entspricht. In gleicher Weise verhält sich auch das Ruthenium zu den Halogenen.



lich zu einer Cyankaliumlösung zugesetzt wird, so löst es sich vollständig und beim Eindampfen der Lösung scheiden sich rhombische Prismen von **Kalium-Platincyanür**, $K^2Pt(CN)^4 3H^2O$ aus. Dieses Salz zeigt ein merkwürdiges Farbenspiel, das durch die Erscheinungen des Dichroismus und sogar des Polychroismus bedingt wird, welche fast allen Platincyanüren eigen sind. Im durchfallenden lichte erscheint das Kalium-Platincyanür gelb, im reflektirtem hellblau. Es löst sich leicht in Wasser und verwittert an der Luft, indem es sich hierbei roth färbt; bei 100° wird es orangefarbig und verliert sein Wasser vollständig, jedoch ohne Einbusse an seiner Beständigkeit, d. h. es bleibt unverändert, was schon daraus zu ersehen ist, dass dieses Salz auch beim Glühen von gelbem Blutlaugensalz $K^4Fe(CN)^6$ mit Platinmohr entsteht. Auf Lackmus reagirt das Kalium-Platincyanür neutral (Gmelin), es ist ebenso beständig wie das gelbe Blutlangensalz, dem es überhaupt in vielen Beziehungen ähnlich ist. Das Platin lässt sich z. B. in diesem Salze durch seine gewönlichen Reagentien, z. B. Schwefelwasserstoff, nicht entdecken und das Kalium kann beim Einwirken anderer Salze durch verschiedene Metalle ersetzt werden, so dass eine ganze Reihe entsprechender Verbindungen $R^2Pt(CN)^4$ entsteht. Die Beständigkeit des Kalium-Platincyanürs, $K^2Pt(CN)^4$, ist um so bemerkenswerther, als sowol das Kaliumcyanid, wie auch das Platincyanür sich leicht verändern. Beim Einwirken von Oxydationsmitteln geht es, analog dem gelben Blutlaugensalze in die höheren Formen der Platinverbindungen über. Silbersalze fällen aus den Lösungen des Kalium-Platincyanürs einen schweren, weissen Niederschlag von $Ag^2Pt(CN)^4$; verdünnt man letzteren mit Wasser und unterwirft ihn der Einwirkung von Schwefelwasserstoff, so entstehen durch doppelte Umsetzung unlösliches Schwefelsilber Ag^2S und **Platincyanwasserstoffsäure** $H^2Pt(CN)^4$. Diese Säure bildet sich auch beim Vermischen des Kalium-Platincyanürs mit der äquivalenten Menge von Schwefelsäure und kann der Lösung durch Alkohol und Aether entzogen werden. Aus der ätherischen Lösung scheiden sich beim Verdunsten im Exsikkator rothe Krystalle von der Zusammensetzung $H^2Pt(CN)^4 5H^2O$ aus. Die Platincyanwasserstoffsäure röthet Lackmuspapier, scheidet CO^2 aus Soda aus, sättigt Alkalien und ähnelt überhaupt der Ferrocyanwasserstoffsäure $H^4Fe(CN)^6$ [11]).

11) Die Säureeigenschaften erklären sich durch den Einfluss des Platins auf den Wasserstoff und die Ansammlung von Cyangruppen. Die Cyanursäure, $H^3(CN)^3O^3$, z. B. ist bereits im Vergleich mit der Cyansäure, HCNO, eine energische Säure. Die Bildung einer Verbindung mit 5 Molekeln Krystallisationswasser [$PtH^2(CN)^4 5H^2O$] bestätigt die Annahme, nach welcher dem Platin die Fähigkeit zukommt Verbindungen von höheren Typen zu bilden als die Typen, die in seinen salzartigen Verbindungen zum Ausdruck kommen; aber selbst die genannte Verbindung der Platincyanwasserstoffsäure mit Wasser erreicht noch nicht die Grenze, die in der Verbindung $PtCl^4 2HCl 6H^2O$ zum Vorschein kommt.



Wie mit KCN können die Platinsalze PtX^2 auch mit Ammoniak beständige Verbindungen bilden. Da aber das Ammoniak keinen durch Metalle leicht ersetzbaren Wasserstoff enthält und sich selbst mit Säuren verbinden kann, so spielt PtX^2 in Verhältniss

Aus der Platincyanwasserstoffsäure (Wasserstoff-Platincyanür) ist durch doppelte Umsetzungen mit dem Kalium- oder Silber- oder Wasserstoffsalze (d. h. der Säure selbst) eine ganze Reihe von **Platincyanürverbindungen**, deren Zusammensetzung dem allgemeinen Typus $PtR^2(CN)^4nH^2O$ entspricht, dargestellt worden. Die Platincyanüre des Natriums und Lithiums enthalten z. B., wie auch das Kalium-Platincyanür, 3 Molekeln Wasser. Das Natrium-Platincyanür ist in Weingeist und Wasser löslich und das Ammonium-Platincyanür $Pt(NH^4)^2(CN)^4 2H^2O$ bildet Krystalle, die ein hellblaues und rosafarbiges Licht reflektiren; bei 300° zersetzt es sich unter Ausscheidung von Wasser und Cyanammonium. Das den Rückstand bildende grünliche **Platincyanür** $Pt(CN)^2$ ist weder in Wasser, noch in Säuren löslich, löst sich aber in KCN, sowie in HCN und in den Lösungen anderer Metallcyanide. Platincyanür entsteht auch als ein rothbrauner amorpher Niederschlag beim Einwirken von Schwefelsäure auf Kalium-Platincyanür. Unter den Salzen der Platincyanwasserstoffsäure sind diejenigen der Erdalkalimetalle besonders charakteristisch. Das Magnesium-Platincyanür, $PtMg(CN)^4 7H^2O$, krystallisirt in quadratischen Prismen, deren Seitenflächen eine metallisch-grüne und deren Endflächen eine dunkelblaue Färbung zeigen. Der Hauptaxe entlang sieht es im durchscheinenden Lichte karminroth und längs den Seitenaxen dunkelroth aus; bei 40° verliert es leicht $2H^2O$ und nimmt eine blaue Farbe an (enthält dann folglich $5H^2O$, wie dies bei den Platincyanürverbindungen öfters der Fall ist). Die wässrige Lösung des Salzes ist farblos und aus der alkoholischen scheiden sich gelbe Krystalle aus, die bei 230° alles Wasser verlieren. Man erhält das Magnesium-Platincyanür durch Sättigen der Platincyanwasserstoffsäure mit Magnesia und auch durch doppelte Umsetzung des Baryum-Platincyanürs mit schwefelsaurem Magnesium. Das Strontium-Platincyanür $SrPt(CN)^4 4H^2O$ krystallisirt in milchfarbenen, rhombischen Tafeln, die in violetten und grünen Farben schillern. Wenn das Salz im Exsikkator verwittert, so spielt es in violetten und metallgrünen Farbentönen. Sättigt man eine Lösung der Platincyanwasserstoffsäure mit Baryt oder kocht man das in Wasser unlösliche Kupfer-Platincyanür mit Barytwasser, so erhält man eine farblose Lösung von Baryum-Platincyanür $PtBa(CN)^4 4H^2O$, das in gelben, blau und grün schillernden Prismen des monoklinen Systems krystallisirt; bei 100° verliert es die Hälfte und bei 150° alles Wasser. Charakteristisch ist auch der Ester der Platincyanwasserstoffsäure $Pt(C^2H^5)^2(CN)^4 2H^2O$, dessen Krystalle mit denen des Kalium-Platincyanürs isomorph sind und durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung der Platincyanwasserstoffsäure entstehen.

Die Salze der Platincyanwasserstoffsäure gehen beim Einwirken von Chlor oder schwacher Salpetersäure in Salze von der Zusammensetzung $PtM^2(CN)^5$ über, welche $Pt(CN)^3 2KCN$ entsprechen, also den Typus der nicht existirenden Form PtX^3 (d. h. des Oxydes Pt^2O^3) zum Ausdruck bringen, was analog dem Verhältniss des rothen Blutlaugensalzes ($FeCy^3 3KCy$) — eines Eisenoxydsalzes — zum gelben — einem Oxydulsalze ist. Aus der Reihe dieser Salze erscheint das Kaliumsalz $PtK^2(CN)^5 3H^2O$ in braunen, metallisch glänzenden, quadratischen Prismen, die in Wasser löslich und in Weingeist unlöslich sind. Durch Alkalien wird es durch Entziehung von Cyan wieder in $K^2Pt(CN)^4$ übergeführt. Bemerkenswerth ist es, dass die Salze vom Typus PtM^2Cy^5 dieselbe Menge Krystallisationswasser enthalten, wie auch die Salze PtM^2Cy^4; das Kalium- und Lithiumsalz z. B. enthalten je 3 Molekeln Wasser und das Magnesiumsalz 7, wie die entsprechenden Salze vom Typus des Platinoxyduls. Sodann bildet weder das Platin, noch dessen Begleiter Cyanverbindungen von der Zusammensetzung PtK^2Cy^6, d. h. solche, die dem Oxyde entsprechen würden, wie

zu NH^3 gleichsam die Rolle einer Säure. In diesen Verbindungen besitzt X^2 unter dem Einflusse des Ammoniaks denselben Charakter wie in den Ammoniumsalzen. Es werden folglich die aus PtX^2 durch Addition von Ammoniak entstehenden **ammoniakalischen Platin-**

---

auch das Kobalt und Eisen keine höheren Formen, als die RCy^3nMCy entsprechenden bildet. Dieses scheint darauf hinzuweisen, dass solche Cyanverbindungen überhaupt nicht existiren und es ist auch bis jetzt bei keinem einzigen Elemente eine Polycyanverbindung bekannt, welche mehr als drei Molekeln Cyan auf ein Atom des Elementes enthielte. Diese Erscheinung hängt möglicher Weise von der Fähigkeit des Cyans zur Bildung von Tricyan-Polymeren ab, wie z. B. die Cyanursäure, festes Chlorcyan u. s. w. Es ist zu beachten, dass das Ruthenium und Osmium, welche höhere Oxydationsformen als das Platin bilden, auch mit einer grösseren Menge von Kaliumcyanid (nicht aber mit Cyan) in Verbindung treten können. Das Ruthenium bildet z. B. die in Wasser und Weingeist lösliche krystallinische **Rutheniumcyanwasserstoffsäure** $H^4Ru(CN)^6$, welcher die Salze $M^4Ru(CN)^6$ entsprechen. Die gleiche Zusammensetzung besitzen auch die entsprechenden Osmiumverbindungen, z. B. das Salz $K^4Os(CN)^63H^2O$, das beim Eindampfen der Lösung einer Schmelze von K^2OsCl^6 mit KCN in farblosen, quadratischen, in Wasser wenig löslichen Blättchen erhalten wird. Diese Salze des Rutheniums und Osmiums entsprechen nicht nur ihrer Zusammensetzung, sondern auch ihrer krystallinischen Form und ihren Reaktionen nach vollständig dem gelben Blutlaugensalze, $K^4Fe(CN)^63H^2O$. Es weist dies wieder auf die grosse Analogie zwischen Fe, Ru, Os hin, welche wir durch die Zusammenstellung dieser drei Elemente (in der VIII-ten Gruppe) hervorgehoben haben. Das Rhodium und Iridium bilden nur Salze vom Typus des rothen Blutlaugensalzes M^3RCy^6 und das Palladium nur Salze vom Typus M^2PdCy^4, welche den Platincyanüren ähnlich sind. Hierin offenbart sich die **Beständigkeit des Typus** der Doppelcyanide. In der VIII-ten Gruppe befinden sich Fe, Co, Ni, Cu und die Analogen Ru, Rh, Pd, Ag, sowie Os, Ir, Pt, Au. Die Doppelcyanide des Fe, Ru, Os entsprechen dem Typus $K^4R(CN)^6$, die des Co, Rh Ir dem Typus $K^3R(CN)^6$, die des Ni, Pd und Pt dem Typus $K^2R(CN)^4$ und $K^2R(CN)^5$ und die des Cu, Ag, Au dem Typus $KR(CN)^2$, so dass der Gehalt an 4, 3, 2 und 1 Atom Kalium der Reihenfolge der Elemente im System entspricht. Dass dieselben Typen, die wir beim gelben und rothen Blutlaugensalze kennen gelernt haben, sich bei allen Platinmetallen wiederholen, führt unwillkürlich zu der Folgerung, dass die Bildung ähnlicher Verbindungen — der sogenannten Doppelsalze — ganz in derselben Weise vor sich geht wie die Bildung der gewöhnlichen Salze. Wenn in den Sauerstoffsalzen, um die gegenseitige Bindung der Elemente zum Ausdruck zu bringen, die Existenz von Hydroxylgruppen, in denen der Wasserstoff sich durch Metalle ersetzen lässt, angenommen wird, so ergibt sich die Analogie mit den Doppelsalzen, wenn diese gleichfalls auf Grund desselben Prinzipes betrachtet werden, wobei nicht zu vergessen ist, dass Cl^2, Cy^2, SO^4 und ähnl. äquivalent sind, wie dies aus der Zusammensetzung von RO, RCl^2, RSO^4 u. s. w. folgt. An Stelle von OH können folglich Cl^2H, Cy^2H, SO^4H u. s. w. treten. Das Doppelsalz $MgSO^4K^2SO^4$ z. B. kann dieser Auffassung nach für eine Verbindung desselben Typus wie $MgCl^2$ gelten, also $= Mg(SO^4K)^2$, und der Alaun kann analog $Al(OH)(SO^4)$ als $Al(SO^4K)(SO^4)$ betrachtet werden. Durch ähnliche Formeln lässt sich auch die Zusammensetzung der wasserhaltigen Salze zum Ausdruck bringen, jedoch wollen wir uns hierdurch nicht weiter ablenken lassen und obiger Betrachtung auch den Typus des gelben und rothen Blutlaugensalzes und der analogen Platinverbindungen unterziehen. Das Salz K^2PtCy^4 z. B. lässt sich, analog $Pt(OH)^2$, als $Pt(Cy^2K)^2$ betrachten und das Salz K^2PtCy^5 — das Analogon von $PtX(OH)^2$ oder von $AlX(OH)^2$ und ähnlichen Verbindungen vom Typus RX^3 — als $PtCy(Cy^2K)^2$. Das rothe Blutlaugensalz und die analogen Verbindungen des Co, Ir, Rh beziehen sich auf denselben Typus mit dem gleichen

verbindungen Salze darstellen, in denen X sich gegen verschiedene Halogene ebenso austauschen lassen wird, wie das Metall in den Cyanverbindungen. PtX^2 bildet Verbindungen mit $2NH^3$ und mit

---

Unterschiede, der zwischen $RX(OH)^2$ und $R(OH)^3$ besteht, denn $FeK^3Cy^6 = Fe(Cy^2K)^3$. Hiermit abschliessend will ich noch die folgenden komplizirten salzartigen Verbindungen des Platins in Erwähnung ziehen.

Beim Eindampfen einer mit Rhodankalium versetzten Lösung von K^2PtCl^4 entsteht das Doppelrhodanür $PtK^2(CNS)^4$, das sich leicht in Wasser und Weingeist löst, in rothen Prismen krystallisirt und eine orangefarbige Lösung bildet, die Salze der Schwermetalle fällt. Aus dem Bleisalze lässt sich durch Einwirken von Schwefelsäure die entsprechende Säure, $PtH^2(SCN)^4$, selbst darstellen. Diese Verbindungen lassen sich offenbar auf denselben Typus wie die Cyanürverbindungen beziehen.

Das in Wasser unlösliche **Platinchlorür** bildet **mit Metallchloriden Doppelsalze**, die sich in Wasser lösen und krystallisiren. Daher entstehen beim Versetzen und Eindampfen von Platinchlorür-Lösungen in Salzsäure mit Metallchloriden auskrystallisirende Salze, z. B. das leicht lösliche rothe Kalium-Platinchlorür, K^2PtCl^4; das entsprechende Natriumsalz löst sich auch in Weingeist; auch das Baryumsalz $BaPtCl^43H^2O$ ist löslich, unlöslich in Wasser ist dagegen das Silber-Platinchlorür Ag^2PtCl^4, aus welchem durch doppelte Umsetzungen mit Metallchloriden die anderen Doppelchlorüre dargestellt werden können.

Bemerkenswerth ist das von Schützenberger beobachtete Beispiel der folgenden merkwürdigen Platinverbindungen. Fein vertheiltes Platin bildet nämlich in Gegenwart von Chlor und Kohlenoxyd bei 300° Phosgen und eine gelbe flüchtige Substanz, die Platin enthält. Dieselbe Substanz entsteht auch aus $PtCl^2$ beim Einwirken von CO. Durch Wasser wird sie unter Explosion zersetzt. In Kohlenstofftetrachlorid löst sie sich theilweise und die Lösung scheidet Krystalle von der Zusammensetzung $2PtCl^23CO$ aus, während die Verbindung $PtCl^22CO$ ungelöst bleibt. Beim Schmelzen und Sublimiren bilden beide Verbindungen (deren Schmelzpunkt bei 250° resp. 142° liegt) gelbe Nadeln von $PtCl^2CO$ und bei überschüssigem CO von $PtCl^22CO$; (die Nadeln $PtCl^2CO$ schmelzen bei 195°). Die Vereinigung erfolgt hier (wie bei den Doppelcyanüren), weil CO und $PtCl^2$ ungesättigte Körper sind, welche die Fähigkeit besitzen weitere Verbindungen zu bilden.

Die Fähigkeit des Platinchlorürs, $PtCl^2$, mit den verschiedensten Substanzen beständige Verbindungen zu bilden, die ihrerseits wieder (wie KCN und CO) in weitere Verbindungen eingehen können, offenbart sich in der Bildung von $PtCl^2PCl^3$ beim Einwirken von Phosphorpentachlorid (bei 250°) auf Platinpulver. Das Produkt enthält sowol PCl^5 als auch Pt, aber auch die Elemente $PtCl^2$, denn beim Einwirken von Wasser entsteht **chlorplatinophosphorige Säure** $PtCl^2P(OH)^3$. Letztere entspricht offenbar einerseits der phosphorigen Säure und andrerseits den zusammengesetzten Produkten, welche aus $PtCl^2$ entstehen.

Nach den Cyanverbindungen zeichnen sich durch ihre Beständigkeit und Eigenartigkeit die **Doppelsalze** aus, die das **Platin mit der schwefligen Säure bildet**. Es ist dies um so bemerkenswerther, als die schweflige Säure eine schwache Säure ist und als ausserdem in diesen Doppelsalzen, wie in allen ihren Verbindungen, der doppelte Reaktionscharakter der Säure zum Vorschein kommt. Die Salze der schwefligen Säure, R^2SO^3, reagiren entweder wie die Salze einer schwachen zweibasischen Säure, in der die Gruppe SO^3 zweiwerthig, also gleich X^2 ist, oder als Salze einer einbasischen Säure, welche denselben Rest, HSO^3, wie die schwefelsauren Salze enthält. In der schwefligen Säure ist dieser Rest mit Wasserstoff verbunden — (HSO^3H) und in der Schwefelsäure mit Hydroxyl — $OH(SO^3H)$. Dieser Doppelcharakter der schwefligsauren Salze macht sich auch bei ihrer Wechselwirkung mit den Salzen des Platins geltend, denn es entstehen hierbei zwei Arten von Salzen, die beide dem Typus PtH^2X^4 entsprechen. Die Zusammensetzung der einen Art ist: $PtH^2(SO^3)^2$

$4NH^3$; ähnliche Verbindungen bildet auch PtX^4 mit $2NH^3$ und mit $4NH^3$ (aber nicht direkt aus PtX^4 und Ammoniak, sondern aus den ammoniakalischen Verbindungen von PtX^2 durch Einwirken von Cl^2 und and.) [12]).

— diese Salze enthalten an Stelle von X^2 den zweiwerthigen Rest der schwefligen Säure, während die anderen, deren Zusammensetzung $PtR^2(SO^3H)^4$ ist, die Sulfoxylgruppe enthalten. Letztere werden daher offenbar wie eine Säure reagiren. Sie entstehen entweder direkt durch Auflösen von Platinoxydul in schwefligsäurehaltigem Wasser oder durch Einleiten von SO^2 in eine Lösung von Platinchlorür in Salzsäure. Es lässt sich auch annehmen, dass diese Salze schwefligsaures Platin, $PtSO^3$, enthalten; dieses existirt jedoch nicht isolirt, sondern nur in Doppelsalzen. Beim Sättigen einer Lösung von Platinchlorür oder von Platinoxydul in schwefliger Säure mit Soda entsteht z. B. ein weisser, in Wasser schwer löslicher Niederschlag von der Zusammensetzung $PtNa^2(SO^3Na)^4 7H^2O$. Löst man denselben in wenig Salzsäure und lässt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so scheidet sich in Form eines gelben, in Wasser wenig löslichen Pulvers ein Salz vom Typus $PtNa^2(SO^3)^2H^2O$ aus. Das dem ersteren analoge Kaliumsalz $PtK^2(SO^3K)^4 2H^2O$ scheidet sich beim Einleiten von SO^2 in eine K^2SO^3-Lösung, in der Platinoxydul suspendirt ist, aus. Das analoge Ammoniumsalz bildet mit HCl ein Salz von dem zuletzt genannten Typus: $Pt(NH^4)^2(SO^3)^2H^2O$. Versetzt man eine wässrige Lösung von SO^2 mit Platinsalmiak, so findet zunächst Reduktion statt, indem Cl^2 ausgeschieden wird und ein Salz vom Typus PtX^2 entsteht, und darauf bildet sich infolge doppelter Umsetzung mit dem schwefligsauren Ammonium (im Exsikkator) ein Salz von der Zusammensetzung $Pt(NH^4)^2Cl^3(SO^3H)$. Dasselbe besitzt Säureeigenschaften, da es die Sulfoxylgruppe SO^3H enthält. Beim Sättigen der Lösung dieser Säure entstehen orangefarbige Krystalle des Kaliumsalzes $Pt(NH^4)^2Cl^3(SO^3K)$, welches offenbar als $Pt(NH^4)^2Cl^4$, in dem der einwerthige Rest der schwefligen Säure ein Chloratom ersetzt, aufzufassen ist. Von den hierher gehörenden analogen Salzen lässt sich besonders leicht das ausgezeichnet krystallisirende Salz $Pt(NH^4)^2Cl^2(SO^3H)^2H^2O$ durch Auflösen von $Pt(NH^4)^2Cl^4$ in einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure darstellen. Dass sich sowol das Schwefligsäuregas, als auch das Platin aus diesen Salzen schwer ausscheiden lassen, ist ein charakteristisches Merkmal, welches auf die Analogie dieser Salze mit den Doppelcyanüren des Platins hinweist. Indem die Elemente des Metalls Pt und der Gruppe SO^2 in die zusammengesetzten Salze eingehen, erleiden sie (im Vergleiche mit PtX^2 oder SO^2X^2) in ihrem Verhalten eine Aenderung, die analog derjenigen ist, welcher das Chlor in KClO, $KClO^3$ und $KClO^4$ im Vergleich mit HCl oder KCl unterliegt.

Ebenso charakteristisch sind auch die **salpetrigsauren Platinsalze**, welche vom Platinoxydule gebildet werden. Sie entsprechen der salpetrigen Säure, deren Salze RNO^2 den einwertigen Rest NO^2, der ein Chloratom ersetzen kann, enthalten, und müssen daher nach dem allgemeinen Typus $PtR^2(NO^2)^4$ zusammengesetzt sein. Vermischt man eine PtK^2Cl^4-Lösung mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kalium, so entfärbt sich die Flüssigkeit, namentlich beim Erwärmen, (was schon auf eine Aenderung der chemischen Vertheilung der Elemente hinweist) und scheidet allmählich, in dem Maasse wie die Entfärbung fortschreitet, schwer lösliche, farblose Prismen des Kaliumsalzes $K^2Pt(NO^2)^4$ aus. Die Lösung dieses Salzes bildet mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von $Ag^2Pt(NO^2)^4$. In dem Silbersalze lässt sich durch doppelte Umsetzungen mit Metallchloriden das Silber durch verschiedene andere Metalle ersetzen. Aus dem schwer löslichen Baryumsalze entsteht beim Einwirken der äquivalenten Menge Schwefelsäure die lösliche Säure, die sich unter dem Rezipienten der Luftpumpe in rothen Krystallen ausscheidet, deren Zusammensetzung wahrscheinlich der Formel $H^2Pt(NO^2)^4$ entspricht.

12) Nachdem sie mit einander in Verbindung getreten sind, zeigen das Platin-

Beim Einwirken von Ammoniak auf eine siedende $PtCl^2$-Lösung in 2HCl entsteht das sowol in Wasser als auch in Salzsäure unlösliche, grüne **Magnus'sche Salz**, welches $PtCl^2 2NH^3$ enthält. Allen seinen Reaktionen nach entspricht jedoch diesem, zuerst von Magnus (1829) erhaltenen Salze die doppelte Molekularformel. Gros beobachtete z. B. (1837), dass beim Kochen des Magnus'schen Salzes mit Salpetersäure die Hälfte des Chlors durch den Salpetersäure-

salz und das Ammoniak nicht mehr ihre gewöhnlichen Reaktionen, sondern bilden relativ sehr beständige Körper, so dass sich die Frage über das Verhalten der in diesen Verbindungen enthaltenen Elemente aufwirft. Die zunächst liegende Erklärung ist die Betrachtung dieser Verbindungen als Ammoniumsalze, in denen der Wasserstoff theilweise durch Platin ersetzt ist. Dass die ammoniakalischen Platinverbindungen—Ammoniumsalze seien, wurde von Gerhardt, Schiff, Kolbe, Weltzien und vielen Anderen angenommen und ist auch gegenwärtig die gewöhnliche Betrachtungsweise mit verschiedenen Abstufungen. Wenn angenommen wird, dass in $2NH^4X$ der Wasserstoff durch das zweiwerthige oder bivalente Platin (wie in den Oxydulsalzen PtX^2) ersetzt wird, so ergibt sich: $\frac{NH^3}{NH^3}Pt\frac{X}{X}$ d. h. die Verbindung $PtX^2 2NH^3$. Die Verbindung mit $4NH^3$ leitet sich durch weiteres Ersetzen des Wasserstoffs in der Ammoniumgruppe durch Ammonium ab: $NH^2(NH^4X)^2Pt$, d. h. die Verbindung $PtX^2 4NH^3$. Eine Modifikation dieser Betrachtungsweise geht von der Werthigkeit aus. Da das Platin in PtX^2 zweiwerthig ist, d. h. zwei Affinitäten besitzt, und auch NH^3 zweiwerthig ist, weil der fünfwerthige Stickstoff darin nur mit H^3 verbunden ist, so muss die Bindung in $PtX^2 2NH^3$ und $PtX^2 4NH^3$ in der Weise dargestellt werden, dass in $Pt(NH^3Cl)^2$ drei Affinitäten des Stickstoffs jeder Ammoniakmolekel mit H^3 verbunden sind, die vierte mit Chlor und die fünfte mit je einer Affinität des Platins. In der Verbindung $Pt(NH^3NH^3Cl)^2$ ist die Bindung die gleiche nur mit dem Unterschiede, dass N durch je eine Affinität mit dem anderen N verbunden ist. Offenbar kann die Bindung, die Kette der gegenseitig gebundenen Ammoniakmolekeln, allem Anscheine nach, unbegrenzt sein und darin liegt auch der wesentlichste Fehler solcher Vorstellungen, dass sich auf Grund derselben die Zahl der Ammoniakmolekeln, die vom Platin gebunden werden können, nicht bestimmen lässt. Ferner ist die Annahme einer Bindung des Stickstoffs mit Platin und mit Stickstoff in so beständigen Körpern wol kaum zulässig, da solche Bindungen jedenfalls sehr unbeständig sind und nur bei leicht zersetzbaren und sogar explosiven Körpern vorkommen. Unerklärt bleibt auch der Umstand, dass das Platin, das PtX^4 bilden kann, bei der Addition von NH^3 zu PtX^2 mit seinen anderen Affinitäten nicht in Wirkung kommt. Diese und auch andere Betrachtungen, welche die Mangelhaftigkeit der oben angeführten Vorstellung über die Struktur der ammoniakalischen Platinverbindungen aufdecken, sind die Veranlassung, dass Viele sich mehr den Anschauungen von Berzelius, Claus, Gibbs und and. hinneigen, welche annehmen, dass das Ammoniak NH^3 sich zu anderen Körpern addiren, sich mit ihnen paaren kann (daher die Bezeichnung Paarung) ohne eine Aenderung in der Grundeigenschaft der Körper zu weiteren Vereinigungen hervorzurufen. In $PtX^2 2NH^3$ z. B. ist das Ammoniak der Paarling von PtX^2, was durch das Zeichen $\frown$ ausgedrückt wird: $N^2H^6 \frown PtX^2$. Ohne in die Einzelheiten dieser Lehre weiter einzugehen, soll nur bemerkt werden, dass dieselbe ebenso wenig, wie die oben angeführte, die Grenze der möglichen Verbindungen mit Ammoniak voraussehen lässt und dass sie die ammoniakalischen Platinverbindungen künstlich von allen anderen isolirt ohne auf einen Zusammenhang hinzuweisen, so dass sie eigentlich nur die Thatsache der Addition des Ammoniaks und der Aenderung seiner gewöhnlichen Reaktionen zum Ausdruck bringt. Es sind dies die Gründe, warum wir keine der

rest ersetzt, und die Hälfte des Platins ausgeschieden wird: $2PtCl^2(NH^3)^2 + 2HNO^3 = PtCl^2(NO^3)^2(NH^3)^4 + PtCl^2 + H^2$. In dem hierbei entstehenden **Gros'schen Salze**, das in Wasser löslich ist, besitzen die Elemente der Salpetersäure und nicht das Chlor die Fähigkeit leicht in doppelte Umsetzungen einzugehen. $AgNO^3$

---

angeführten Vorstellungen über die ammoniakalischen Platinverbindungen annehmen, sondern diese Verbindungen, ebenso wie die Doppelsalze und die Verbindungen mit Krystallisationswasser, von ebendemselben Standpunkte aus betrachten wie alle zusammengesetzten Verbindungen. Der Typus der Verbindungen PtX^22NH^3 entspricht eher dem Typus PtX^22Z, d. h. PtX^4 und noch genauer oder richtiger demselben Typus wie PtX^22KX oder PtX^22H^2O u. s. w. Obgleich das Platin in die Verbindung PtK^2X^4 auch in der Form PtX^2 eingeht, so ändert es dennoch seinen Charakter *analog* der Aenderung des Charakters des Schwefels, wenn aus SO^2 die höhere Form $SO^2(OH^2)$ entsteht, oder des Chlors, wenn aus KCl der Körper $KClO^4$ erhalten wird. Die Frage, durch *welche* Affinitäten X^2 und durch welche $2NH^3$ gebunden werden, braucht zunächst nicht aufgeworfen zu werden, da dieselbe erst aus der Vorstellung von der Existenz verschiedener Affinitäten bei den Atomen hervorgeht und kein Grund vorliegt letzteres als eine allgemeine Erscheinung aufzufassen. Am wichtigsten erscheint uns *zunächst* die Aufklärung der Aehnlichkeit in der Bildung der verschiedenen zusammengesetzten Verbindungen, so dass als Hauptziel der ursprünglichen Verallgemeinerung gerade diese Aehnlichkeit der ammoniakalischen Verbindungen mit den wasserhaltigen Verbindungen und den Doppelsalzen erscheint. Jedenfalls nehmen wir im Platin nicht nur 4 Affinitäten an, die in der Verbindung $PtCl^4$ zum Ausdruck gelangen, sondern auch eine grössere Anzahl, wenn sich nur die *Affinitäten* in Wirklichkeit *zählen lassen*. Auch im Schwefel nehmen wir z. B. nicht zwei, sondern viel mehr Affinitäten an, denn deutlich treten wenigstens 6 Affinitäten in Wirksamkeit. Unter den Analogen des Platins weist die Verbindung OsO^4 wenigstens auf die Existenz von 8 Affinitäten hin und im Chlore muss man nach der Verbindung $KClO^4 = ClO^3(KO) = ClX^7$ wenigstens 7 an Stelle der gewöhnlich vorausgesetzten einen Affinität annehmen. Das Zählen der Affinitäten stammt noch aus jenem Entwickelungsstadium der Chemie, als nur die einfachsten Wasserstoffverbindungen in Betracht gezogen und alle zusammengesetzten Verbindungen ausser Acht gelassen wurden (da man sie in die Klasse der molekularen Verbindungen einreihte). Es ist dies aber bei dem gegenwärtigen Stande unseres Wissens nicht genügend, denn sowol in den zusammengesetzten, als auch in den einfachsten Verbindungen wiederholen sich die konstanten Typen oder die Gleichgewichts-Fälle und der Charakter einiger Elemente unterliegt beim Uebergange von den einfachsten Verbindungen zu einigen der komplizirteren tief gehenden Aenderungen.

Wenn man von der komplizirtesten ammoniakalischen Platinverbindung $PtCl^4 4NH^3$ ausgeht, so muss man die Möglichkeit der Bildung von Verbindungen vom Typus PtX^4Y^4 zugeben, wo $Y^4 = 4X^2 = 4NH^3$ ist. Dies weist aber darauf hin, dass die Kräfte, welche die Bildung der für das Platin so charakteristischen Doppelcyanüre $PtM^2(CN)^43H^2O$ bedingen, wahrscheinlich auch die Bildung der höheren ammoniakalischen Derivate veranlassen, wie aus folgender Vergleichung zu ersehen ist:

$$\begin{array}{llll} PtCl^2 & NH^3 & Cl^2 & 3NH^3. \\ Pt(CN)^2 & KCN & KCN & 3H^2O. \end{array}$$

Es ist offenbar viel natürlicher die Fähigkeit zur Vereinigung mit nY der Gesammtheit der einwirkenden Elemente, d. h. PtX^2 oder PtX^4 zuzuschreiben, als dem Platin allein. Selbstverständlich können solche Vereinigungen nicht mit jedem Y vor sich gehen. Bestimmte X addiren nur bestimmte Y. Am häufigsten erfolgt die Addition von Wasser, wobei die Verbindungen mit Krystallisationswasser ent-



z. B. wirkt auf das Chlor des Gros'schen Salzes nicht ein. Wenn aber durch Einwirken von Salzsäure in dem Salze der Salpetersäurerest durch Chlor ersetzt wird, wie dies zuerst von Gros selbst ausgeführt wurde, so lässt sich dieses Chlor, wie in den Metallchloriden, leicht durch salpetersaures Silber ausfällen. Das Gros'sche Salz enthält zwei Arten von Chlor: leicht und schwer reagirendes. Die Zusammensetzung des Salzes ist $PtCl^2(NH^3)^4(NO^3)^2$; es kann in $PtCl^2(NH^3)^4(SO^4)$ und überhaupt in $PtCl^2(NH^3)^4X^2$ übergeführt werden [13].

---

stehen. Sodann existiren Verbindungen mit Salzen—die Doppelsalze—und analoge Verbindungen entstehen auch beim Einwirken von Ammoniak. Ammoniakalische Verbindungen bilden die Salze des Zinks, ZnX^2, Kupfers, CuX^2, und Silbers AgX: dieselben sind jedoch wie auch viele andere ammoniakalische Metallsalze unbeständig und scheiden leicht das Ammoniak aus. Nur die Elemente der Platingruppe und der Gruppe des Eisens bilden beständige ammoniakalische Metallverbindungen. Es muss an dieser Stelle daran erinnert werden, dass die Platin- und Eisenmetalle höhere Oxydationsstufen mit dem Charakter von Säuren bilden können, so dass sie in ihren niederen Verbindungsstufen noch Affinitäten besitzen müssen, welche andere Elemente binden können; diese Affinitäten bedingen wahrscheinlich die feste Bindung des Ammoniaks, da die Platinverbindungen allen ihren Eigenschaften nach eher Säuren als Basen sind, indem PtX^n mehr an HX oder SX^n oder CX^n, als an KX, CaX^2, BaX^2 u. s. w. erinnert und das Ammoniak natürlich leichter von sauren, als von basischen Stoffen gebunden wird. Ein gewisser Zusammenhang zwischen den Oxydationsformen und den Ammoniakverbindungen ergibt sich bei der Vergleichung der folgenden Verbindungen.

$PdCl^2 2NH^3 H^2O$.	$PdCl^2 4NH^3 H^2O$.
$PtCl^2 2NH^3$.	$PtCl^4 4NH^3$.
$RhCl^3 5NH^3$.	$RuCl^2 4NH^3 3H^2O$.
$IrCl^3 5NH^3$.	$OsCl^2 4NH^3 2H^2O$.

Pt und Pd bilden Verbindungen niederer Formen, als Ir und Rh, während Os und Ru die höchsten Oxydationsformen bilden. Es tritt dies auch bei der angeführten Zusammenstellung hervor, in welcher absichtlich dieselben Verbindungen des Os und Ru mit $4NH^3$, wie diejenigen des Pd und Pt angeführt sind, um zu zeigen, das Ru und Os ausser Cl^2 und NH^3 noch 2 und 3 H^2O binden können, während dem Pt und Pd diese Fähigkeit abgeht.

Alle Platinelemente bilden sehr beständige, weder durch Wasser, noch durch schwache Säuren, noch auch durch Alkalien zersetzbare **ammoniakalische Metallverbindungen** von der Zusammensetzung der analogen Platinverbindungen und zwar: des Salzes der zweiten Reiset'schen Base $PtX^2 2NH^3$, des Salzes der ersten Reiset'schen Base $PtX^2 4NH^3$, des Gerhardt'schen Salzes $PtX^4 2NH^3$ und des Gros'schen Salzes $PtX^4 4NH^3$.

Solche Verbindungen sind schon mit dem Pd und Ir dargestellt worden (Skoblikow) und für das Os und Ru sind die Verbindungen, die den Salzen der beiden Reiset'schen Basen entsprechen, bekannt. Iridium und Rhodium, die leicht Körper vom Typus RX^3 bilden, geben auch Verbindungen vom Typus $IrX^3 5NH^3$ und $RhX^3 5NH^3$ (Claus); erstere sind rosafarben, letztere gelb. Jörgensen hat durch seine Untersuchungen nachgewiesen, dass diese Verbindungen den entsprechenden Kobaltverbindungen vollkommen analog sind, was nach dem periodischen Gesetze auch zu erwarten war.

13) Später ist eine ganze Reihe solcher Verbindungen, welche an Stelle des (nicht reagirenden) Chlors verschiedene Elemente enthalten, dargestellt worden; aber auch die letzteren gehen wie das Chlor, nur schwer in Reaktionen ein, während

Das Magnus'sche Salz bildet beim Kochen mit Ammoniaklösung das Salz $PtCl^2 4NH^3$ (der ersten Reiset'schen Platinbase), welches beim Einwirken von Brom in das seiner Zusammensetzung und seinen Reaktionen nach dem Gros'schen Salze entsprechende Salz $PtCl^2Br^2(NH^3)^4$ übergeht. Den Reiset'schen Salzen entspricht das in Wasser lösliche, farblose, krystallinische **Hydrat** $Pt(OH)^2 4NH^3$, welches die Eigenschaften einer starken und energischen Base besitzt; es absorbirt aus der Luft CO^2, fällt wie KHO Metallsalze, sättigt starke Säuren, selbst Schwefelsäure und bildet (mit Salpeter-, Kohlen- und Salzsäure) farblose oder (mit Schwefelsäure) gelbe Salze vom Typus $PtX^2 4NH^3$ [14]). Diese Verbindungen bieten ihrer

der andere Theil der in diese Verbindungen eingehenden X relativ leicht reagirt. Dieses verschiedene Verhalten der in die ammoniakalischen Platinverbindungen eingehenden Elemente war es hauptsächlich, welches so viele Chemiker, und zwar Reiset, Peyrone, Rajewsky, Gerhardt, Buckton, Cleve, Blomstrand, Thomsen und and. zu den hierauf bezüglichen Versuchen veranlasste. Auch in den von Gerhardt entdeckten Salzen $PtX^4 2NH^3$ zeigen je zwei Theile der X verschiedene Eigenschaften.

In den übrigen Formen der ammoniakalischen Platinverbindungen reagiren alle X, wie es scheint, gleichmässig.

Die Eigenschaften der X, welche in den ammoniakalischen Platinverbindungen enthalten sein können, unterliegen bedeutenden Aenderungen und lassen sich nicht selten theilweise oder vollständig durch Hydroxyle ersetzen. Beim Einwirken von Ammoniak auf eine siedende Lösung des salpetersauren Gerhardt'schen Salzes $Pt(NO^3)^4 2NH^3$ z. B. entsteht allmählich ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der nichts anderes als das Hydrat $Pt(OH)^4 2NH^3$ ist. Dasselbe löst sich in Wasser und bildet mit Säuren sofort lösliche Salze von der Zusammensetzung $PtX^4 2NH^3$. Die Beständigkeit dieses Hydrats ist so bedeutend, dass es selbst beim Kochen mit Kalilauge kein NH^3 ausscheidet, und bis zu 130° keiner Aenderung unterliegt. Aehnliche Eigenschaften besitzen auch das Hydrat $Pt(OH)^2 2NH^3$ und das Oxyd $PtO2NH^3$ der zweiten Reiset'schen Base. Besonders bemerkenswerth sind aber die Hydrate der Verbindungen, die $4NH^3$ enthalten, denn durch ihren Ammoniakgehalt werden sie löslich und reaktionsfähiger.

14) Den Gros'schen Salzen entsprechend existiren Hydrate, welche an Stelle des Chlors oder Halogens, welches in diesen Salzen schwer in Reaktionen eingeht, ein Hydroxyl enthalten und daher nicht direkt alkalisch reagiren; durch längeres Einwirken von Säuren lässt sich übrigens dieses Hydroxyl dennoch durch Säurereste ersetzen. Bei anhaltendem Einwirken von Salpetersäure auf $Pt(NO^3)^2Cl^2 4NH^3$ z. B. tritt auch das schwer reagirende Chlor in Reaktion, wobei aber nicht alles Chlor, sondern nur die Hälfte desselben durch NO^3 ersetzt wird, während an Stelle der andern Hälfte ein Hydroxyl tritt: $Pt(NO^3)^2Cl^2 4NH^3 + HNO^3 + H^2O = Pt(NO^3)^3(OH)4NH^3 + 2HCl$; dies ist besonders charakteristisch, denn das Hydroxyl reagirt hier nicht mit der Säure und offenbart auf diese Weise seinen nichtalkalischen Charakter.

Zu den allgemeinen Eigenschaften der ammoniakalischen Platinverbindungen gehört nicht nur ihre **Beständigkeit**, (denn sie werden durch schwache Säuren und Alkalien nicht zersetzt, scheiden beim Erwärmen kein NH^3 aus u. s. w.), sondern auch der Umstand, dess das Platin in ihnen durch seine gewöhnlichen Reaktionen ebenso wenig entdeckt werden kann, wie das Eisen in den Eisendoppelcyaniden. Das Platin lässt sich aus diesen Verbindungen weder durch Alkalien, noch durch H^2S ausscheiden. Beim Einwirken auf das Gros'sche Salz scheidet z. B. Schwefelwasserstoff Schwefel aus und entzieht durch seinen Wasserstoff dem Salze die

Beständigkeit und der Existenz vieler analogen Verbindungen wegen ein besonderes chemisches. Interesse. Kurnakow erhielt (1889) eine

Hälfte des Chlors, wobei das Salz der ersten Reiset'schen Base entsteht. Es lässt sich dies durch die Annahme erklären, dass das Platin sich im Centrum der Molekeln befindet und vom Ammoniak so verdeckt wird, dass die Reagentien bis an dasselbe nicht vordringen können Bei dieser Annahme müssten aber die Eigenschaften des Ammoniaks deutlich hervortreten, was nicht der Fall ist, denn das Ammoniak wird z. B. beim Einwirken von Chlor leicht in der Weise zersetzt, dass ihm der Wasserstoff entzogen wird, während beim Einwirken auf die ammoniakalischen Platinverbindungen, die PtX^2 und 2 oder $4NH^3$ enthalten, das Chlor addirt, nicht aber NH^3 zersetzt wird; aus den Reiset'schen Salzen entstehen hierbei die Salze Gros' und Gerhardt's. Aus PtX^22NH^3 z. B. entsteht beim Einwirken von Chlor $PtX^2Cl^22NH^3$ und aus PtX^24NH^3 entstehen die Salze der Gros'schen Base $PtX^2Cl^24NH^3$. Hieraus folgt, dass die Menge des Chlors, die addirt wird, nicht durch den NH^3-Gehalt, sondern nur durch die basischen Eigenschaften des Platins bedingt wird. Auf Grund dieses Verhaltens nehmen Manche sogar an, dass das Ammoniak in einigen seiner Verbindungen inaktiv oder passiv sei. Meiner Ansicht nach lassen sich diese Aenderungen in den speciellen Eigenschaften des Ammoniaks und Platins wahrscheinlich direkt durch ihre gegenseitige Vereinigung erklären. Der Schwefel z. B. ist in SO^2 und SH^2 natürlich immer ein und derselbe, wenn wir ihn jedoch nur in SH^2 kennen und darauf SO^2 erhalten würden, so würden wir gleichfalfs annehmen müssen, dass in dieser letzteren Verbindung seine Eigenschaften verdeckt sind. Der Unterschied zwischen dem Sauerstoff in MgO und dem in NO^2 ist so gross, dass eine Aehnlichkeit gar nicht zu entdecken ist. Das Arsen in seinen Verbindungen mit Wasserstoff verhält sich nicht mehr in der Weise, wie in seinen Verbindungen mit Chlor und in den Stickstoffverbindungen zeigen alle Metalle andere Reaktionen und andere physikalische Eigenschaften. Man ist gewohnt die Metalle nach ihren salzartigen Verbindungen mit Haloidgruppen und das Ammoniak nach seinen Verbindungen mit Säuren zu beurtheilen. Wenn man nun annimmt, dass in den ammoniakalischen Platinverbindungen das Platin mit einer grossen Menge von Ammoniak, mit dessen Wasserstoff und Stickstoff verbunden ist, so lässt sich hierdurch die Aenderung im Charakter sowol des Platins als auch des Ammoniaks erklären. Viel verwickelter ist die Frage, warum ein Theil des Chlors (und anderer einfacher und zusammengesetzter Halogengruppen) in den Gros'schen Salzen von dem anderen verschieden reagirt und nur die Hälfte dieses Chlors den gewöhnlichen Reaktionen unterliegt. Es ist dies übrigens keine ausnahmslose Erscheinung. Das Chlor im Berthollet'schen Salze oder im Chlorkohlenstoffe tritt mit Metallen nicht so leicht in Reaktion wie das Chlor in den Salzen, die HCl entsprechen; — in jenen ist es mit Sauerstoff und Kohlenstoff verbunden und in den ammoniakalischen Platinverbindungen theils mit Platin und theils mit der Ammoniak-Platin-Gruppirung. Ausserdem machen viele Chemiker öfters die Annahme, dass das Chlor theils direkt mit dem Platin und theils mit dem Stickstoff des Ammoniaks verbunden ist, und erklären auf diese Weise den Unterschied im Reagiren; das mit Platin verbundene Chlor reagirt jedoch im $PtCl^4$ ebenso gut mit Silbersalzen, wie das Chlor im Salmiak NH^4Cl oder in NOCl, obgleich in diesen Körpern die Bindung des Chlors mit dem Stickstoff von Niemand in Abrede gestellt wird. Dass der eine Theil des Chlors in den ammoniakalischen Platinverbindungen nur schwer in Reaktionen eingeht, muss man folglich durch den gemeinsamen Einfluss des Platins und des Ammoniaks auf diesen Theil erklären und annehmen, dass der andere Theil des Chlors unter dem Einflusse des Platins selbst steht und daher ebenso reagirt, wie das Chlor in den Chloriden. Unter der Voraussetzung, dass in der Ammoniak-Platin-Gruppirung eine Art von fester Bindung besteht, kann man sich vorstellen, dass infolge dessen das Chlor nicht mit der gewöhnlichen Leichtigkeit

Reihe von Verbindungen, die den Reiset'schen Salzen entsprachen, aber anstatt des Ammoniaks Thioharnstoff CSN^2H^4 enthielten, z. B.

---

in Reaktion tritt, dass der Zutritt zu einem Theile der Chloratome in dieser komplexen Gruppirung erschwert und dass die Bindung des Chlors eine andere ist, als in den gewöhnlichen salzartigen Verbindungen des Chlors. Nachdem wir nun im Vorhergehenden die Gründe auseinander gesetzt haben, die uns veranlassen den gegenwärtig angenommenen Erklärungen der Bildung und der Reaktionen der komplexen Platinverbindungen die Anerkennung zu versagen, wollen wir im Folgenden unsere Ansicht über dieselben entwickeln.

Zur Charakteristik der ammoniakalischen Platinverbindungen muss im Auge behalten werden, dass die schon PtX^4 entsprechenden Verbindungen sich nicht mehr direkt mit NH^3 zu PtX^44NH^3 vereinigen, sondern nur aus PtX^2 entstehen; es lässt sich daher annehmen, dass die Affinitäten und Kräfte, welche die Vereinigung von PtX^2 mit X^2 bedingen, auch die Vereinigung von PtX^2 mit $2NH^3$ veranlassen werden. Wenn man sich nun vorstellt, dass die Verbindung PtX^22NH^3 bei ihrer Vereinigung mit Cl^2 durch **dieselben Affinitäten in Wirkung tritt**, **welche die Vereinigung** von $PtCl^4$ **mit Wasser**, KCl, KCN, HCl und ähnl. **bedingen**, so **erklärt** man hierdurch nicht nur die Thatsache der Vereinigung selbst, sondern auch viele **Reaktionen**, nach welchen die ammoniakalischen Platinverbindungen in einander übergehen. Es erklärt sich auf diese Weise: 1-tens, dass $PtX^22(NH^3)$ sich mit $2NH^3$ zu den Salzen der ersten Reiset'schen Base verbindet; 2-tens, dass diese Verbindung, deren Zusammensetzung durch die Formel $PtX^2(2NH^3)2NH^3$ verdeutlicht wird, beim Erwärmen oder selbst beim Kochen ihrer Lösung wieder in $PtX^22(NH^3)$ übergeht (was der leichten Ausscheidung des Krystallisationswassers analog ist); 3-tens, dass PtX^22NH^3 mittelst derselben Kräfte eine Chlormolekel binden kann, welche dann in der entstandenen Verbindung $PtX^22(NH^3)Cl^2$ als fest gebunden erscheint, da sie nicht nur vom Platin, sondern auch vom Wasserstoff des Ammoniaks zurückgehalten wird; 4-tes, dass in dieser Verbindung (Gerhardt's) das Chlor sich in einer anderen Lage befindet als in den Chloriden, wodurch sich seine schwerere Reaktionsfähigkeit erklärt; 5-tens, dass durch die Bildung solcher Verbindungen die Fähigkeit des Pt zu weiteren Vereinigungen nicht erschöpft wird (wir erinnern an die Verbindung $PtCl^42HCl16H^2O$), infolge dessen sowol $PtX^22(NH^3)Cl^2$, als auch $PtX^22(NH^3)2NH^3$ sich noch mit Cl^2 verbinden könnnen; letztere zu $PtX^22(NH^3)2(NH)^3Cl^2$, dem Typus PtX^4Y^4 (und vielleicht einem höheren) entsprechend; 6-tens dass die auf diese Weise entstehenden Gros'schen Verbindungen beim Einwirken von Reduktionsmitteln leicht wieder in die Salze der ersten Reiset'schen Base übergehen: 7-tens, dass in den Gros'schen Salzen $PtX^22(NH^3)(NH^3X)^2$ das addirte Chlor oder Halogen nur schwer mit Silbersalzen u. s. w. reagirt, da es sowol mit dem Pt, als auch mit NH^3 verbunden ist, von denen es seinen Eigenschaften nach angezogen wird; 8-tens, dass selbst im Typus der Gros'schen Salze die Fähigkeit zu weiteren Vereinigungen noch nicht erschöpfend ausgedrückt wird, denn es existiren Verbindungen des Gros'schen Chlorwasserstoff-Salzes mit $PtCl^2$, $PtCl^4$ und das Salz $Pt(SO^4)2(NH^3)2(NH^3)SO^4$ verbindet sich noch mit H^2O; 9-tens endlich, dass die Fähigkeit zur Vereinigung mit neuen Molekeln in den niederen Verbindungsformen natürlich entwickelter, als in den höheren ist. Die Salze der ersten Reiset'schen Base, z. B. $PtCl^22(NH^3)2NH^3$ verbinden sich daher mit H^2O und bilden daher mit vielen Salzen von Schwermetallen, z. B. mit $PbCl^2$ und $CuCl^2$ (in Wasser, nicht aber in Salzsäure lösliche) Niederschläge von Doppelsalzen; auch mit $PtCl^4$ und mit $PtCl^2$ verbinden sie sich (Buckton'sche Salze). Die Verbindung mit $PtCl^2$ muss dieselbe Zusammensetzung, $PtCl^22(NH^3)2(NH^3)PtCl^2$, besitzen, wie das Salz der zweiten Reiset'schen Base, doch kann sie mit dieser nicht identisch sein. Beide Salze existiren in Wirklichkeit. Ersteres ist das grüne, weder in Wasser, noch in HCl lösliche **Magnus'sche Salz**, $PtCl^24(NH^3)PtCl^2$, und letzteres stellt das in Wasser

die Verbindung $PtCl^2 4CSN^2H^4$. Hydroxylamin und andere dem Ammoniak entsprechende Körper bilden ähnliche Verbindungen.

Vierundzwanzigstes Kapitel.

Kupfer, Silber und Gold.

Die Aehnlichkeit und der Unterschied, welche zwischen Fe, Co und Ni bestehen, wiederholen sich auch in der entsprechenden Triade Ru, Rh und Pd, sowie in den schweren Platinmetallen Os, Ir und Pt. Diese 9 Metalle bilden die VIII-te Gruppe des periodischen Systems der Elemente, und zwar die Uebergangsgruppe von den paaren Reihen der Elemente der grossen Perioden zu den unpaaren Reihen. Zu diesen letzteren gehören aus der II-ten Gruppe die Elemente Zn, Cd und Hg. Das Kupfer, Silber und Gold [1])

schwer, aber dennoch löslich **Reiset'sche Salz** $PtCl^2 2NH^3$ dar. Die beiden Salze sind polymere Verbindungen, denn das Magnus'sche Salz enthält die doppelte Anzahl von Elementen, was durch die angeführten Formeln auch angezeigt ist. Die gegenseitige Umwandlung des einen Salzes in das andere erfolgt merkwürdiger Weise leicht. Beim Versetzen einer erwärmten $PtCl^2$-Lösung mit Ammoniak entsteht die Verbindung $PtCl^2 4NH^3$, wenn dagegen $PtCl^2$ im Ueberschuss vorhanden ist, so bildet sich das Magnus'sche Salz. Kocht man das Magnus'sche Salz mit Ammoniak, so bildet sich das farblose, lösliche Salz der ersten Reiset'schen Base $PtCl^2 4NH^3$, welches beim Kochen mit Wasser $2NH^3$ ausscheidet und in das Salz der zweiten Reiset'schen Base $PtCl^2 2NH^3$ übergeht.

Ferner existirt noch eine besondere Klasse von ammoniakalischen Platinverbindungen — die Isomeren von Millon und Thomsen. Die Salze Bucktons, z. B. das Kupfersalz, erhält man aus den Salzen der ersten Reiset'schen Base $PtCl^2 4NH^3$ durch Einwirken von $CuCl^2$ auf die Lösung derselben. Die Zusammensetzung des Buckton'schen Kupfersalzes wird daher unserer Auffassung nach durch die Formel $PtCl^2 4(NH^3)CuCl^2$ auszudrücken sein. Dieses Salz löst sich in Wasser, nicht aber in HCl. Es ist anzunehmen, dass NH^3 darin mit dem Platin verbunden ist. Wenn aber zu einer Lösung von $CuCl^2$ in Ammoniak eine Lösung von Platinchlorür in NH^4Cl zugesetzt wird, so scheidet sich ein violetter Niederschlag aus, der dieselbe Zusammensetzung wie das Buckton'sche Salz besitzt, aber in Wasser unlöslich ist und durch HCl zersetzt wird. In diesem Salze muss nun, wenn auch nicht alles, so doch ein Theil des Ammoniaks mit dem Kupfer verbunden sein, so dass es durch die Formel $CuCl^2 4(NH^3)PtCl^2$ darzustellen ist, welche die Isomerie mit dem Buckton'schen Salze zum Ausdruck bringt. Zwischen diesen beiden Salzen befindet sich das Magnus'sche Salz $PtCl^2 4(NH^3)PtCl^2$, das weder in Wasser, noch in HCl löslich ist. Die Erforschung dieser und anderer Isomerie-Fälle in der Reihe der ammoniakalischen Platinverbindungen wird zur Aufklärung der Natur dieser Verbindungen in derselben Weise führen, wie die Erforschung der isomeren Kohlenstoffverbindungen eine der Hauptursachen war und es gegenwärtig noch ist, welcher die organische Chemie ihre rasche Entwickelung verdankt.

1) Die besondere Stellung, welche Cu, Ag und Au im periodischen System der Elemente einnehmen und die Aehnlichkeit, welche zwischen denselben hervortritt, sind um so bemerkenswerther, als diese Metalle von jeher unter allen anderen eine exklusive Stellung einnahmen; sie sind es z. B., die fast ausschliesslich zur Prä-

beschliessen diesen Uebergang, da sie ihren Eigenschaften nach sich einerseits dem Ni, Pd und Pt und andrerseits dem Zn, Cd und Hg nähern. Das Kupfer z. B. steht seinem Atomgewichte, Cu = 63, und allen seinen Eigenschaften nach zwischen Ni = 59 und Zn = 65. Da aber der Uebergang von der VIII-ten Gruppe zur II-ten, in der sich das Zink befindet, nur durch die I-te Gruppe stattfinden kann, so besitzt das Kupfer auch manche Eigenschaften der Elemente der I-ten Gruppe. Es bildet, wie die Elemente der I-ten Gruppe, ein Oxydul Cu^2O und Oxydulsalze CuX, zugleich aber auch, wie das Ni und Zn ein Oxyd CuO und Oxydsalze CuX^2.

Im Kupferoxyde CuO und seinen Oxydsalzen CuX^2 ist das Kupfer, was die Löslichkeit, den Isomorphismus und andere Merkmale anbetrifft, dem Zink ähnlich. Mit den schwefelsauren Salzen der Magnesium-Gruppe z. B. bildet der Kupfervitriol isomorphe Gemische, in denen der Gehalt an Krystallisationswasser in Abhängigkeit von der Temperatur leicht Aenderungen unterliegt [2]), und in denen das Mengenverhältniss der Metalle sehr verschieden ist, wie sich dies auch in allen anderen isomorphen Gemischen ähnlicher Metalle beobachten lässt. Die leichte Umwandlung der Salze des Kupferoxyds CuO in die Salze des Kupferoxyduls Cu^2O und der relative Metallgehallt derselben ermöglichen die leichte und genaue Feststellung der Zusammensetzung der beiden Kupferoxyde. Wenn man auf Grund des Gehaltes an Sauerstoff dem Kupferoxyd die Formel der Oxyde der Magnesiumgruppe RO zuschreibt, so muss man dem Kupferoxydule die den Oxyden der Alkalimetalle eigene Formel R^2O beilegen. Die Kupferoxydulsalze zeigen zweifellos eine grosse Aehnlichkeit mit den Salzen des Silberoxyds, das Chlorsilber z. B. für welches seine Unlöslichkeit und die Fähigkeit sich mit Ammoniak zu verbinden charakteristisch ist, weist eine grosse Aehnlichkeit mit dem Kupferchlorür CuCl auf. Dieses dem Oxydule entsprechende Kupfermonochlorid ist ebenso unlöslich in Wasser, und verbindet sich mit NH^3, worin es sich auch löst. Die Zusammensetzung RCl, ist dieselbe, wie die des Chlorsilbers, des NaCl, KCl

gung von Münzen benutzt werden. Ihrem Werthe nach stehen sie in einer Reihe, die sie auch der Grösse ihres Atomgewichtes nach einnehmen müssen (so dass Ag sich zwischen Cu und Au befindet).

2) Der Kupfervitriol enthält 5 Molekeln Wasser $CuSO^45H^2O$, während isomorphe Gemische desselben mit $ZnSO^47H^2O$ entweder 5 oder 7 Molekeln enthalten, je nach dem Vorwalten von Cu oder Zn. Wenn Cu vorwaltet und das Gemisch $5H^2O$ enthält, so krystallisirt es im triklinen System und ist mit $CuSO^45H^2O$ isomorph, wenn dagegen viel Zn (oder Mg, Fe, Ni, Co) vorhanden ist, so erscheint das Gemisch in der mit $ZnSO^47H^2O$ isomorphen Form des rhombischen oder monoklinen Systems. Aus übersättigten Lösungen krystallisiren beide Vitriole in der Form und mit dem Wassergehalte, die dem eingeführten Krystalle des einen der Salze entsprechen (Anm. 27 Kap. XIV).



u. s. w. Das Silber zeigt wieder in vielen seiner Verbindungen eine Aehnlichkeit mit dem Natrium, mit dem es sogar isomorph ist, wodurch von Neuem die Richtigkeit der angeführten Zusammenstellung bestätigt wird. AgCl, CuCl und NaCl krystallisiren im regulären System. Ferner entspricht auch die spezifische Wärme des Kupfers und des Silbers den Atomgewichten, welche diesen Metallen zugeschrieben werden. Den Oxyden Cu^2O und Ag^2O entsprechen die Sulfide Cu^2S und Ag^2S, die beide in der Natur in Krystallen des rhombischen Systems vorkommen. Besonders wichtig ist es, dass ein isomorphes Gemisch dieser beiden Sulfide den Silber-Kupferglanz bildet, welcher trotz des verschiedenen Mengenverhältnisses zwischen Kupfer und Silber die Form des Kupferglanzes beibehält und folglich die Zusammensetzung R^2S, wo $R = Cu$ und Ag, besitzt.

Neben der Aehnlichkeit in der atomistischen Zusammensetzung der Verbindungen des Kupferoxyduls CuX und des Silberoxyds AgX mit den Verbindungan der Alkalimetalle—KX, NaX, treten aber auch bedeutende Unterschiede zwischen diesen beiden Gruppen der Elemente hervor. Die Alkalimetalle verbinden sich auserordentlich leicht mit Sauerstoff, zersetzen Wasser und erscheinen als die stärksten alkalienbildenden Elemente, während das Kupfer und Silber sich nur schwer oxydiren, schwach basische Oxyde bilden, Wasser weder bei gewöhnlicher, noch bei stark erhöhter Temperatur zersetzen und selbst nur aus wenigen Säuren den Wasserstoff verdrängen. Der Unterschied tritt ferner in den ungleichen Eigenschaften vieler der einander entsprechenden Verbindungen hervor. Es sind z. B. die Oxyde Cu^2O und Ag^2O in Wasser unlöslich und auch die Chloride, die kohlensauren und schwefelsauren Salze des Kupferoxyduls und Silberoxyds besitzen eine geringe Löslichkeit. Die Oxyde lassen sich leicht reduziren. Diese Unterschiede stehen im engen Zusammenhange mit dem Unterschiede in der Dichte der Metalle, denn die Alkalimetalle gehören zu den leichtesten, das Kupfer und Silber zu den schwersten Metallen. Es sind also die Entfernungen zwischen den einzelnen Molekeln der Metalle sehr verschieden: bei den Alkalimetallen sind sie bedeutend grösser, als beim Kupfer und Silber (vergl. die Tabelle Kap. 15). Auf Grund des periodischen Gesetzes ergibt sich dieser Unterschied des Cu und Ag von solchen Elementen der I-sten Gruppe, wie das K und Rb, aus der Stellung des Cu und Ag in der Mitte jener grossen Perioden, welche mit den wahren Alkalimetallen beginnen, (z. B. K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Br). Zwischen K und Cu besteht dieselbe Aehnlichkeit und derselbe Unterschied wie zwischen Cr und Se oder zwischen V und As.

Das **Kupfer** gehört zu den wenigen Metallen, welche schon seit Langem im metallischen Zustande bekannt sind. Die alten Griechen

und Römer holten es hauptsächlich von der Insel Cypern, wodurch sich der Name des Kupfers (cuprum) erklärt. Im Alterthum war dieses Metall vor dem Eisen bekannt; es wurde hauptsächlich legirt mit anderen Metallen zur Verfertigung von Waffen und Hausgeräthen benutzt. Das Kupfer findet sich nämlich in der Natur, wenn auch selten, selbst im **gediegenen Zustande** und lässt sich aus einigen seiner natürlich vorkommenden Verbindungen leicht gewinnen. Zu den letzteren gehören die Sauerstoffverbindungen des Kupfers, welche beim Glühen mit Kohle ihren Sauerstoff leicht abgeben und zu metallischem Kupfer reduzirt werden; die Reduktion lässt sich auch durch Glühen in Wasserstoff leicht ausführen. Gediegen kommt das Kupfer, zuweilen mit anderen Erzen, an vielen Orten des Uralgebirges, dann in Schweden und in bedeutenden Massen in Nord-Amerika, besonders in der Nähe der grossen amerikanischen Seen vor; ferner auch in Chile, Japan und China. Die Sauerstoffverbindungen des Kupfers gehören sogar in einigen Gegenden zu den ziemlich gewöhnlichen Erzen; bekannt sind namentlich einige Fundorte im Ural, wo die weite Verbreitung der Kupfererze für die permsche Formation charakteristisch ist. Das natürlich vorkommende **Kupferoxydul** Cu^2O ist unter dem Namen **Rothkupfererz** bekannt, da es in grösseren Massen und öfters auch in gut ausgebildeten regulären Krystalle von rother Farbe auftritt. Viel seltener findet man das **Kupferoxyd** CuO, das als Erz **Kupferschwärze** (Melakonit) genannt wird. Am verbreitetsten sind jedoch unter den Sauerstoffverbindungen des Kupfers die dem Oxyde entsprechenden **basisch kohlensauren Salze**. Dieselben sind zweifellos auf nassem Wege entstanden, was nicht nur an den häufig zu beobachtenden Uebergängen von metallischem Kupfer und dessen Sulfiden und Oxyden in kohlensaures Kupfer, sondern auch an dem Wassergehalte und den schichtenförmigen Ablagerungen und Knollen dieser Salze zu ersehen ist. Durch die Verschiedenartigkeit ihrer Farbentöne zeichnen sich besonders die Schichten des **Malachits** aus, des bekannten grünen Minerals, das zur Herstellung von Zierrathen und auch als grüne Farbe benutzt wird. Der Malachit ist basisch kohlensaures Kupfer, das je eine Molekel kohlensauren Kupfers und Kupferhydroxyd enthält: $CuCO^3CuH^2O^2$. In der Natur bildet er, häufig im Gemisch mit verschiedenen sedimentären Gesteinen, grosse geschichtete Lager, welche als eine weitere Bestätigung der Annahme erscheinen, dass solche Kupferverbindungen auf nassem Wege entstanden sind. Diese Malachit enthaltenden Lager finden sich an vielen Orten des Gouvernements Perm und den benachbarten Gouvernements, durch welche sich das Uralgebirge hinzieht. Daselbst trifft man auch das Mineral **Kupferlazur**, das dieselben Elemente wie der Malachit, nur in einem anderen Verhältnisse enthält: CuH^2O^2 $2CuCO^3$. Sowol der Malachit, als auch die Kupferlazur lassen sich

künstlich durch Einwirken von kohlensauren Alkalien auf Lösungen von Kupferoxydsalzen bei verschiedenen Temperaturen darstellen. Die natürlich vorkommenden basisch kohlensauren Kupferoxydsalze werden häufig zur Gewinnung von metallischem Kupfer benutzt, da sie beim Glühen Wasser und Kohlensäure verlieren und Kupferoxyd zurücklassen, das sich leicht reduziren lässt. Noch häufiger als in den schon genannten Verbindungen findet sich das Kupfer in Schwefelverbindungen und zwar gewöhnlich in miteinander chemisch verbundenen Sulfiden des Kupfers und Eisens [3]).

Die **Gewinnung des Kupfers** aus seinen Sauerstofferzen bietet keine Schwierigkeiten, da dieselben durch Glühen mit Kohle sich leicht reduziren und von den Beimengungen trennen lassen. Dieses Ausschmelzen wird in Schachtöfen ausgeführt, in welche zu dem Gemische des Erzes mit Kohle noch Zuschläge zur Bildung von Schlacke gethan werden. Das aus dem Schachtofen abgelassene

3) Der in der Natur zuweilen in grossen Massen vorkommende Eisenkies, FeS^2, enthält meist geringe Mengen von Schwefelkupfer, welches beim Rösten des Kieses, wenn aller Schwefel als Schwefligsäuregas entweicht, in Kupferoxyd übergeht. Wenn man dagegen den Schwefel nicht vollständig ausbrennt, sondern den Kies nur schwach unter Luftzutritt erhitzt (röstet), so entsteht Kupfervitriol, den man in Wasser lösen kann. Aus der Lösung des schwefelsauren Kupfers wird dann durch metallisches Eisen das Kupfer ausgefällt. Es ist jedoch besser, wenn man den beim Rösten des Kieses erhaltenen Rückstand, wie dies auch meistens geschieht, mit Kochsalz versetzt und von Neuem röstet. Beim Auslaugen mit Wasser geht dann Kupferchlorid in Lösung, das man gleichfalls durch metallisches Eisen zersetzt. In viel grösseren Mengen wird das Kupfer aus anderen Schwefelerzen gewonnen. Unter diesen ist der **Kupferglanz** Cu^2S verhältnissmässig selten; er besitzt Metallglanz, ist grau und krystallinisch und tritt meist vermengt mit organischen Stoffen auf. Letzteres weist zweifellos darauf hin, dass der Kupferglanz seine Entstehung der reduzirenden Einwirkung organischer Stoffe auf Lösungen von schwefelsaurem Kupfer verdankt. Als Beimengung des Kupferglanzes erscheint öfters das in Oktaëdern krystallisirende, rothbraune **Buntkupfererz**, das gleichfalls Metallglanz besitzt und in verschiedenen Farben spielt, was durch eine oberflächliche Oxydation desselben bedingt wird. Die Zusammensetzung des Buntkupfererzes ist Cu^3FeS^3. Am häufigsten findet sich in verschiedenen Gesteinen der **Kupferkies** — das gewöhnlichste Kupfererz, das in quadratischen Oktaëdern krystallisirt und häufig auch in nichtkrystallinischen Massen auftritt. Die Zusammensetzung des Kupferkieses ist $CuFeS^2$; er ist gelb, metallglänzend und besitzt das spezifische Gewicht 4,0. Die schwefelhaltigen Kupfererze oxydiren sich beim Einwirken von sauerstoffhaltigem Wasser zu schwefelsaurem Kupfer oder Kupfervitriol, der in Wasser leicht löslich ist. Wenn das Wasser ausserdem noch kohlensaures Calcium enthält, so entstehen durch doppelte Umsetzung Gyps und kohlensaures Kupfer: $CuSO^4 + CaCO^3 = CuCO^3 + CaSO^4$. Von den verschiedenen Kupfererzen ist das Schwefelkupfer jedenfalls das ursprüngliche Produkt, während die anderen Erze sekundäre, auf nassem Wege entstandene Bildungen sind. Diese Behauptung wird durch den Umstand bestätigt, dass das Wasser vieler Kupferbergwerke Kupfervitriol in Lösung enthält. Aus solchen Lösungen lässt sich durch Kalk — Kupferoxyd und durch Eisen — metallisches Kupfer fällen; letzteres scheidet sich auch beim Einwirken organischer Stoffe und anderer Beimengungen des Wassers aus. Hierdurch erklärt sich das Auftreten von metallischem Kupfer in den natürlichen Produkten, die sich aus dem Schwefelkupfer bilden.



Kupfer enthält Beimengungen von Schwefel, Eisen und anderen Metallen, zu deren Entfernung es in Flammöfen von Neuem geschmolzen wird, indem gleichzeitig Luft eingeblasen wird, da der Schwefel und das Eisen sich hierbei schneller als das Kupfer oxydiren und das entstehende Eisenoxyd in die Schlacke übergeht [4]).

---

4) Die sauerstoffhaltigen Kupfererze sind sehr selten, häufiger findet man die schwefelhaltigen, aus denen die Gewinnung des Kupfers viel schwieriger ist, da hierbei nicht nur der Schwefel, sondern auch das mit ihm und mit dem Kupfer verbundene Eisen zu entfernen ist. Man erreicht dies durch eine ganze Reihe von Operationen, nach deren Ausführung dem Kupfer zuweilen noch das Silber entzogen wird, das meistens, wenn auch in geringer Menge, darin enthalten ist. Die Verarbeitung beginnt mit dem Rösten, d. h. dem Glühen der Erze an der Luft, wobei der Schwefel zu SO^2 verbrennt. Da Schwefeleisen sich leichter als Schwefelkupfer oxydirt, so erhält man im Rückstande nach dem Rösten den grössten Theil des Eisens als Eisenoxyd. Das geröstete Erz wird dann mit Kohle und kieselerdehaltigen Zusätzen vermischt und in Schachtöfen geschmolzen. Hierbei bildet das Eisenoxyd mit der Kieselerde eine leicht flüssige Schlacke, unter welcher sich das geschmolzene, Schwefelkupfer enthaltende, Kupfer ansammelt, das Kupferstein genannt wird. Nachdem auf diese Weise mit der Schlacke der gröste Theil des Eisens entfernt ist, wird der Kupferstein wieder geröstet, um das Schwefelkupfer in Kupferoxyd überzuführen. Die nun entstehende Masse wird je nach dem Gehalte an Kupfer noch mehrere Male umgeschmolzen, wobei aus dem Sulfide und Oxyde des Kupfers metallisches Kupfer entsteht: $CuS + 2CuO = 3Cu + SO^2$. Wir übergehen die Beschreibung der erforderlichen Oefen und die technischen Einzelheiten, da die chemischen Prozesse, auf denen die Gewinnung des Kupfers beruht, sich durch das bereits Angeführte erklären lassen.

Neben der metallurgischen Gewinnung durch Ausschmelzen existirt auch ein Verfahren, nach welchem sich das Kupfer auf **nassem Wege** aus seinen Erzen gewinnen lässt. Man benutzt dies Verfahren (das gegenwärtig immer häufiger angewandt wird) zur Verarbeitung von kupferarmen Erzen. Es beruht auf der Ueberführung des Kupfers in Lösung und der Ausfällung desselben durch metallisches Eisen oder durch andere Mittel (z. B. den galvanischen Strom). Die Schwefelkupfererze werden auch bei diesem Verfahren zunächst geröstet, aber in der Weise, damit der grösste Theil des Kupfers sich durch Absorption des Luftsauerstoffes oxydire und in schwefelsaures Kupfer übergehe und damit vom gleichzeitig entstehenden schwefelsauren Eisen möglichst viel zersetzt werde. Wenn dann das geröstete Erz mit Wasser ausgelaugt wird, dem man gewöhnlich etwas Säure zusetzt, so löst sich das schwefelsaure Kupfer und aus der erhaltenen Lösung wird entweder durch metallisches Eisen metallisches Kupfer oder durch Kalkmilch Kupferoxydhydrat ausgefällt. Sauerstoffhaltige Erze, die wenig Kupfer enthalten, können direkt mit verdünnten Säuren behandelt werden. Nach Hunt und Douglas löst man das durch Rösten der Erze erhaltene Kupferoxyd durch Einwirken eines Gemisches von $FeSO^4$ und NaCl: $3CuO + 2FeCl^2 = CuCl^2 + 2CuCl + Fe^2O^3$. Das gleichzeitig entstehende Kupferchlorid ist in Wasser löslich, während das Kupferchlorür sich in der NaCl-Lösung löst. Alles Kupfer geht also in Lösung und wird dann durch Eisen ausgefällt.

Das im Handel befindliche Kupfer enthält meistens nur sehr wenig Beimengungen und zwar: Eisen, Blei, Silber, Arsen und zuweilen Kupferoxyde. Diese Beimengungen verringern, selbst wenn sie nur unbedeutend sind, die Zähigkeit des Kupfers, so dass zur Herstellung dünnen Kupferbleches gewöhnlich das chilenische Kupfer benutzt wird, das besonders rein und infolge dessen auch weich ist. Wenn man reines Kupfer verwenden will, so benutzt man dünnes Kupferblech, z. B. zur

Das Kupfer unterscheidet sich von allen anderen Metallen durch seine rothe Farbe. In reinem Zustande lässt es sich bei gewöhnlicher Temperatur hämmern und ausschlagen und kann daher, wenn es erhitzt wird, durch Walzen zu dünnen Platten ausgezogen werden. Sehr dünne Kupferblättchen sehen im durchscheinenden Lichte grün aus. Auch die Zähigkeit des Kupfers ist sehr bedeutend, so dass es in dieser Beziehung nach dem Eisen eines der am schwersten zerreissbaren Metalle ist. Ein Kupferdraht von einem Millimeter Dicke zerreisst erst bei einem Gewichte von 137 Kilogramm. Das spezifische Gewicht des Kupfers ist 8,8, wenn es nur keine Hohlräume enthält, welche dadurch entstehen, dass das flüssige Kupfer aus der Luft Sauerstoff aufnimmt, der sich beim Abkühlen wieder ausscheidet und auf diese Weise im Metalle Blasen bildet. Geglühtes, sowie galvanisch gefälltes Kupfer besitzt eine relativ grössere Dichte. Bei Rothglühhitze schmilzt das Kupfer, obgleich seine Schmelztemperatur der beginnenden Weissgluth entspricht, doch schmilzt es leichter als viele Arten von Roheisen. Bei stärkerer Temperatursteigerung verdampft es und ertheilt der Flamme eine grüne Färbung. Sowol das natürliche Kupfer als auch das aus dem geschmolzenen Zustande krystallisirende bildet reguläre Oktaëder. In trockner Luft oxydirt sich das Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur nicht, beim Erhitzen bedeckt es sich mit einer Oxydschicht, aber selbst in der stärksten Glühhitze verbrennt es nicht. Je nach der Temperatur und der Menge der zuströmenden Luft bildet sich beim Glühen von Kupfer entweder rothes Kupferoxydul oder schwarzes Kupferoxyd. An der Luft bedeckt sich das Kupfer bekanntlich mit einer braunen Schicht von Oxyden oder einer grünen Schicht von Salzen je nach der Einwirkung der kohlensäurehaltigen feuchten Luft. Bei andauernder Einwirkung der Luft bildet sich basisch kohlensaures Kupfer oder der sogen. edle Grünspan (vert de gris, aerugo nobilis der alten Statuen). Das Kupfer, das sich an und für sich oxydirt [5]), absorbirt nämlich in

Herstellung von Patronenkapseln. Chemisch reines Kupfer erhält man auf galvanoplastischem Wege, d. h. durch Ausfällen aus einer Lösung mit Hilfe des galvanischen Stromes.

Silberhaltiges Kupfer, das ziemlich häufig angetroffen wird, benutzt man in den Münzhöfen zur Ausfällung des Silbers aus schwefelsauren Lösungen, weil dann zugleich mit dem gelösten Silber auch das im Kupfer enthaltene Silber in dem Niederschlage erhalten wird. Fe und Zn reduziren das Kupfer, das seinerseits wieder Hg und Ag reduzirt. Lösungen von Silber in Schwefelsäure erhält man beim Scheiden des Silbers vom Golde, da durch Schwefelsäure aus den Legirungen dieser beiden Metalle nur das Silber gelöst wird.

5) Nach Schützenberger scheidet sich bei der Zersetzung von basisch kohlensaurem Kupfer durch den galvanischen Strom zugleich mit dem gewöhnlichen Kupfer noch eine allotropische Modifikation desselben an der negativen Platinelektrode ab, wenn diese kleiner als die positive Kupferelektrode ist. Diese Modifikation setzt sich in spröden Krystallen vom spezifischen Gewichte 8,1 ab und unterscheidet sich

Gegenwart von Wasser und Säuren, selbst so schwacher wie die Kohlensäure, **den Sauerstoff der Luft** und **bildet** Salze, was sehr charakteristisch (auch für das Blei) ist. **Wasser zersetzt das Kupfer nicht** und scheidet daraus weder bei gewöhnlicher, noch bei erhöhter Temperatur Wasserstoff aus. Auch aus sauerstoffhaltigen Säuren scheidet es keinen Wasserstoff aus; wenn diese Säuren auf Kupfer einwirken, so geschieht es auf zweierlei Weise: entweder geben sie einen Theil ihres Sauerstoffs ab und bilden niedere Oxydationsstufen oder sie reagiren nur in Gegenwart von Sauerstoff. Salpetersäure z. B. scheidet beim Einwirken auf Kupfer Stickoxyd aus und oxydirt das Kupfer. Schwefelsäure wird durch das Kupfer gleichfalls in die niedere Oxydationsstufe, in Schwefligsäuregas SO^2 übergeführt. In diesen Fällen oxydirt sich das Kupfer zu Kupferoxyd, welches sich mit der überschüssigen Säure zu einem Kupferoxydsalze CuX^2 verbindet. Die Einwirkung der Salpetersäure erfolgt, selbst wenn sie verdünnt ist, schon bei gewöhnlicher Temperatur und ausserordentlich leicht beim Erwärmen, während verdünnte Schwefelsäure auf das Kupfer nicht einwirkt, wenn nur die Luft keinen Zutritt hat [6]).

---

durch ihr Verhalten zu verdünnter Salpetersäure, mit der sie kein Stickoxyd, sondern Stickoxydul bildet; an der Luft oxydirt sie sich sehr leicht, wobei schöne Anlauffarben auftreten. Möglicher Weise liegt hier Kupferwasserstoff oder Kupfer vor, welches Wasserstoff okkludirt enthält.

6) Bei Luftzutritt wirken selbst so schwache Säuren wie die Kohlensäure auf das Kupfer ein, indem dieses hierbei leicht Sauerstoff absorbirt und in Kupferoxyd übergeht, welches sich mit der Säure zu einem Kupfersalze verbindet. Dieses Verhalten utilisirt man in der Praxis, indem man z. B. über Kupferdrehspäne, die auf geneigten Flächen liegen, verdünnte Essigsäure fliessen lässt, hierbei bildet sich basisch essigsaures Kupfer oder sogen. Grünspan, $2(C^4H^6CuO^4)CuH^2O^2 5H^2O$, der häufig als grüne Oelfarbe (d. h. im Gemisch mit gekochtem Leinöl) benutzt wird (z. B. zum Anstreichen von Dächern). Die Absorptionsfähigkeit des Kupfers für Sauerstoff in Gegenwart von Säuren ist so gross, dass man z. B. durch feine, mit Schwefelsäure benetzte Kupferdrehspäne der Luft allen Sauerstoff entziehen und denselben analytisch bestimmen kann.

Nicht nur Säuren, sondern auch Alkalien fördern die Vereinigung des Kupfers mit Sauerstoff, obgleich das Kupferoxyd, wie es scheint, keinen Säurecharakter besitzt. Alkalien wirken auf Kupfer nur bei Luftzutritt ein, wobei das entstehende Kupferoxyd sich mit dem einwirkenden Aetzkali oder Aetznatron zu verbinden scheint. Besonders bemerkenswerth ist die **Einwirkung des Ammoniaks** (Kap. V Anm. 2). Beim Einwirken einer Ammoniaklösung auf Kupfer wird nicht allein Sauerstoff absorbirt, sondern der Sauerstoff wirkt auch auf das Ammoniak, von welchem eine bestimmte Menge immer einer Aenderung unterliegt, die zugleich mit der Auflösung des Kupfers vor sich geht. Das Ammoniak geht nämlich in salpetrige Säure über entsprechend der Gleichung: $NH^3 + O^3 = NHO^2 + H^2O$ und die entstehende Säure verbindet sich mit dem Ammoniak zu salpetrigsaurem Ammonium NH^4NO^2. Wenn auf diese Weise 3 Sauerstoffatome auf die Oxydation einer Ammoniakmolekel gehen, so verbinden sich 6 Sauerstoffatome mit Kupfer zu sechs Molekeln Kupferoxyd, welches dann weiter mit dem Ammoniak in Verbindung tritt.

Eine konzentrirte Lösung von Kochsalz wirkt auf Kupfer nicht ein, während

Beide Oxyde des Kupfers Cu^2O und CuO sind beständige Verbindungen und finden sich, wie schon erwähnt, in der Natur. In den meisten Fällen tritt das Kupfer übrigens als Oxyd oder in Form von Oxydsalzen auf, da die **Kupferoxydulverbindungen an der Luft Sauerstoff absorbiren** und in Oxydverbindungen übergehen. Letztere werden durch verschiedene Reduktionsmittel zu Kupferoxydul reduzirt, das auf diese Weise auch dargestellt wird. Meistens verwendet man zu dieser Reduktion organische Stoffe und zwar hauptsächlich Zuckerarten, welche sich in Gegenwart von Alkalien auf Kosten des Sauerstoffs des Kupferoxyds zu Säuren oxydiren, die sich mit dem Alkali verbinden: $2CuO - O = Cu^2O$. Wenn hierbei erwärmt wird, so kann die Reduktion bis zur Bildung von metallischem Kupfer gehen. Bei längerem Kochen einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung mit Aetzkali und Zuckermelasse z. B. scheidet sich das Kupfer als feines Pulver aus. Wenn dagegen eine genügende Menge von Alkali vorhanden ist und die Temperatur nicht zu stark gesteigert wird, so entsteht bei der reduzirenden Einwirkung des Zuckers Kupferoxydul. Zur Beobachtung dieser Reaktion lässt sich nicht ein beliebiges Kupferoxydsalz verwenden, weil durch das zur Reduktion erforderliche Alkali aus der Lösung Kupferoxyd gefällt werden würde, — um diesem entgegen zu wirken, muss man die Lösung des Kupfersalzes zuerst mit solchen Substanzen versetzen, welche die Ausfällung des Kupferoxyds durch das Alkali verhindern. An erster Stelle ist hier die Weinsäure $C^4H^6O^6$ zunennen. In Gegenwart

---

verdünnte Kochsalzlösungen in Gegenwart von Luft dasselbe angreifen und in Kupferoxychlorid überführen. Diese Einwirkung von salzhaltigem Wasser lässt sich an den Kupferbeschlägen von Schiffen beobachten. Es dürfen daher Gefässe aus Kupfer zur Bereitung von Speisen nicht benutzt werden, denn letztere enthalten Kochsalz und Säuren, welche in Gegenwart von Luft mit dem Kupfer Salze bilden, die giftig sind. Man benutzt daher verzinnte, d. h. mit einem dünnen Zinnüberzuge bedeckte Kupfergeschirre, auf welche weder Lösungen von Salzen, noch Säuren einwirken.

Ausser dem Kupferoxydule Cu^2O und dem Oxyde CuO bildet das Kupfer noch zwei höhere Oxydationsstufen, die jedoch noch wenig untersucht sind und deren Zusammensetzung nicht genau festgestellt ist. Das **Kupferdioxyd** (CuO^2 oder CuO^2H^2O, vielleicht auch $CuHO^2$) entsteht beim Einwirken von Wasserstoffhyperoxyd auf Kupferhydroxyd, wobei die grüne Farbe dieses letzteren in gelb übergeht. Es ist sehr unbeständig und wird schon durch siedendes Wasser unter Ausscheidung von Sauerstoff zersetzt; mit Säuren scheidet es gleichfalls Sauerstoff aus und bildet Kupferoxydsalze. Ein höheres **Kupferhyperoxyd** entsteht beim Erhitzen eines Gemisches von Aetzkali und Salpeter mit metallischem Kupfer bis zur Rothgluth und beim Lösen von Kupferhydroxyd in Lösungen von unterchlorigsauren Salzen. Im letzteren Falle erhält man ein lösliches Salz, dessen Lösung schon bei schwachem Erwärmen Sauerstoff ausscheidet und einen Niederschlag von Kupferdioxyd bildet. Nach Fremy besitzt das Kaliumsalz die Zusammensetzung K^2CuO^4. Möglicher Weise liegt hier eine Verbindung der Hyperoxyde des Kaliums K^2O^2 und Kupfers Cu^2O^2 vor (vergl. Kap. 20 Anm. 62—64).

einer genügender Menge von Weinsäure kannn man die Lösung eines Kupferoxydsalzes mit einer beliebigen Menge von Alkali versetzen ohne Kupferoxyd auszufällen, weil dann ein lösliches weinsaures Doppelsalz des Kupferoxyds und des Alkalis entsteht. Setzt man einer solchen alkalischen Kupferoxyd-Lösung Traubenzucker (Glykose) zu, so bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und namentlich beim Erwärmen zunächst ein gelber Niederschlag (von Kupferhydroxydul CuHO) und dann ein rother Niederschlag von (wasserfreiem) Kupferoxydul. Lässt man den erhaltenen Niederschlag längere Zeit hindurch mit der Flüssigkeit stehen, so scheiden sich gut ausgebildete Krystalle von wasserfreiem Kupferoxydul aus, die dem regulären System angehören [7]).

7) Beim Einwirken von schwefliger, phosphoriger Säure und anderen niederen Oxydationsstufen werden die blauen Lösungen der Kupferoxydsalze zu farblosen Lösungen von Kupferoxydulsalzen reduzirt. Besonders leicht gelingt die Reduktion beim Einwirken von unterschwefligsaurem Natrium $Na^2S^2O^3$, welches hierbei oxydirt wird. Kupferoxydul kann nicht nur durch Reduktion von Kupferoxyd, sondern auch unmittelbar aus metallischem Kupfer dargestellt werden, denn dieses bildet beim Glühen an der Luft zunächst Kupferoxydul. Hierauf beruht auch die Darstellung des Kupferoxyduls im Grossen, wobei aufgerollte Kupferbleche in Flammöfen erhitzt werden. Der Luftzutritt wird in der Weise regulirt, dass die entstehende rothe Schicht von Kupferoxydul nicht in schwarzes Oxyd übergehe. Wenn darauf die oxydirten Kupferbleche auseinander gebogen werden, so springt das spröde Kupferoxydul von dem weichen Metalle ab. Das auf diese Weise erhaltene Kupferoxydul schmilzt leicht und oxydirt sich, wenn die Luft Zutritt hat; um beigemengtes Kupferoxyd zu entfernen setzt man dem Kupferoxydule beim Schmelzen Kohle zu. Kupferchlorür, CuCl, das dem Kupferoxydule (ebenso wie Kochsalz dem Natriumoxyde) entspricht, bildet beim Glühen mit Soda—Kochsalz und Kupferoxydul, während Kohlensäuregas entweicht, da das Kupferoxydul sich damit nicht verbindet: $2CuCl + Na^2CO^3 = Cu^2O + 2NaCl + CO^2$. Mit pulverförmigem Kupfer (das auf verschiedene Weise z. B. beim Eintauchen von Zink in Lösungen von Kupfersalzen oder beim Glühen von Kupferoxyd in Wasserstoff entsteht) bildet auch Kupferoxyd das leichtflüssige Kupferoxydul: $Cu + CuO = Cu^2O$. Sowol das natürliche, als auch das künstliche Kupferoxydul besitzt ein spezifisches Gewicht von 5,6; in Wasser ist es unlöslich und hält sich an der Luft unverändert. Beim Glühen geht es unter Aufnahme von Sauerstoff in CuO über. Beim Einwirken von Säuren erhält man aus dem Kupferoxydul Kupferoxydsalze und metallisches Kupfer z. B.: $Cu^2O + H^2SO^4 = Cu + CuSO^4 + H^2O$. Uebrigens scheidet sich beim Einwirken von konzentrirter Salzsäure auf Kupferoxydul kein metallisches Kupfer aus, da das entstehende Kupferchlorür in dieser Säure löslich ist. Auch in Ammoniaklösungen löst sich das Kupferoxydul, wenn die Luft keinen Zutritt hat, zu einer farblosen Lösung, die an der Luft blau wird, da Sauerstoff aufgenommen und Kupferoxyd gebildet wird. Dagegen lässt sich die blaue ammoniakalische Lösung durch Eintauchen von metallischem Kupfer wieder entfärben, da hierbei das Kupferoxyd zu Oxydul reduzirt wird. Glas und Salze nehmen beim Zusammenschmelzen mit Kupferoxydul eine rothe Färbung an. Durch Kupferoxydul gefärbtes rothes Glas wird zu Zierrathen benutzt. Bei der Herstellung desselben darf die Luft keinen Zutritt haben, da das Glas dann, infolge der Bildung von Kupferoxyd, eine grüne Färbung annehmen würde. Man benutzt dieses Verhalten sogar zur Entdeckung des Kupfers; denn beim Zusammenschmelzen von Kupferverbindungen mit Borax in der Flamme des Löthrohrs erhält man: in der Reduktionsflamme ein rothes Glas und in der Oxydationsflamme ein grünes.

Beim Glühen von Kupferchlorid, $CuCl^2$, bildet sich **Kupferchlorür**. CuCl (Kupfermonochlorid), d. h. ein Kupferoxydulsalz; dieses Salz entsteht in allen den Fällen, wenn Kupfer und Chlor bei erhöhter Temperatur in Wechselwirkung treten. Erhitzt man z. B. Kupfer mit Quecksilberchlorür, so entstehen Quecksilberdämpfe und Kupferchlorür. Letzteres entsteht auch beim Erhitzen von metallischem Kupfer mit Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Wasserstoff: die Reaktion findet jedoch nur mit fein vertheiltem Kupfer statt, auf kompaktes Kupfer wirkt die Chlorwasserstoffsäure nur unbedeutend ein; in Gegenwart von Luft bildet sich Kupferchlorid. Eine grüne Kupferchlorid-Lösung entfärbt sich beim Einwirken von metallischem Kupfer, da sich hierbei Kupferchlorür bildet; jedoch geht diese Reaktion nur in sehr konzentrirter Lösung und bei überschüssiger Salzsäure vor sich, in welcher sich das entstehende CuCl löst. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet sich das Kupferchlorür aus, da es in schwacher Salzsäure nur wenig löslich ist. Viele Reduktionsmittel, die dem Kupferoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs entziehen, scheiden in Gegenwart von Salzsäure Kupferchlorür aus. In dieser Weise wirken Zinnoxydsalze, Schwefligsäuregas und schwefligsaure Alkalimetalle, phosphorige und untersphosphorige Säure und andere Reduktionsmittel. Gewöhnlich wird das Kupferchlorür durch Einleiten von Schwefligsäuregas in eine sehr starke Lösung von Kupferchlorid dargestellt: $2CuCl^2 + SO^2 + 2H^2O = 2CuCl + 2HCl + H^2SO^4$. Das Kupferchlorür bildet farblose, kubische Krystalle, die in Wasser unlöslich sind. Es schmilzt leicht und verflüchtigt sich sogar. Beim Einwirken von Oxydationsmitteln geht es in das Oxydsalz über, in feuchter Luft absorbirt es Sauerstoff und bildet Kupferoxychlorid Cu^2Cl^2O. In Ammoniak löst sich das Kupferchlorür ebenso leicht wie das Kupferoxydul selbst; die Lösung färbt sich an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff blau. Eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung ist ein ausgezeichnetes Absorptionsmittel für Sauerstoff, jedoch absorbirt sie auch einige andere Gase, z. B. Kohlenoxyd und Acetylen [8]).

Beim Einleiten von SO^2 in eine Lösung von essigsaurem Kupfer erhielt Etard (1882) einen weissen Niederschlag von schwefligsaurem Kupferoxydul $Cu^2SO^3H^2O$. Dasselbe Salz erhielt er in Form eines rothen Niederschlages, als er das essigsaure Doppelsalz des Cu und Na anwandte. Es liegt jedoch für die Isomerie der beiden Salze kein überzeugender Beweis vor.

8) Die Löslichkeit des Kupferchlorürs in Ammoniak wird durch die Bildung löslicher Verbindungen zwischen diesen beiden Körpern bedingt. Beim Erwärmen entsteht NH^32CuCl und bei gewöhnlicher Temperatur $CuClNH^3$. Diese Verbindungen lösen sich in Salzsäure, indem sie das entsprechende Doppelsalz von Kupferchlorür und Salmiak bilden. Beim Einwirken eines Ueberschusses an Ammoniak auf die CuCl-Lösung in Salzsäure scheiden sich gut ausgebildete farblose Krystalle von der Zusammensetzung $CuClNH^3H^2O$ aus. Das Kupferchlorür löst sich nicht nur in Ammoniak und Salzsäure, sondern auch in den Lösungen einiger anderer Salze, z. B.



Wenn Kupfer durch eine grosse Sauerstoffmenge bei erhöhter Temperatur oder bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Säuren oxydirt wird oder auch wenn es Säuren zersetzt, indem es sie (z. B. Salpeter- oder Schwefelsäure) in niedere Oxydationsstufen überführt, so bildet sich immer **Kupferoxyd** CuO oder in Gegenwart von Säuren entstehen Kupferoxydsalze. Der Kupferhammerschlag, die schwarze Schicht, mit der sich das Kupfer beim Glühen oberflächlich bedeckt, besteht aus Kupferoxyd. Diese Schicht lässt sich, da sie spröde ist, vom metallischen Kupfer leicht abtrennen, und zwar durch Aufschlagen oder durch Eintauchen in Wasser. Das Kupferoxyd löst sich leicht in Säuren zu Kupferoxydsalzen CuX^2, welche in vielen Beziehungen den Salzen: MgX^2, ZnX^2, NiX^2 und FeX^2 ähnlich sind. Man erhält das Kupferoxyd

---

von Kochsalz, Chlorkalium, unterschwefligsaurem Natrium und and. Alle Kupferchlorür-Lösungen wirken in vielen Fällen als starke Reduktionsmittel; sie fällen z. B. aus Lösungen von Goldsalzen metallisches Gold: $AuCl^3 + 3CuCl = Au + 3CuCl^2$.

Von anderen dem Kupferoxydul entsprechenden Verbindungen ist das **Kupferjodür**, CuJ, bemerkenswerth. Dasselbe stellt einen farblosen, in Wasser unlöslichen Körper dar, der in Ammoniak nur wenig löslich ist (wie auch AgJ), der aber Ammoniak absorbirt und in dieser Beziehung dem Kupferchlorür ähnlich ist. Ausserordentlich leicht entsteht das Kupferjodür aus der entsprechenden Verbindung des Kupferoxyds, nämlich dem Kupferjodide CuJ^2, welches sich in Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur in Jod und Kupferjodür zersetzt, während das Kupferchlorid erst beim Glühen in Chlor und Kupferchlorür zerfällt. Beim Vermischen der Lösung eines Kupferoxydsalzes mit Jodkalium zersetzt sich das entstehende Kupferjodid sofort in freies Jod und Kupferjodür, das als Niederschlag ausfällt. Hierbei wirkt das Kupferoxyd oxydirend, analog der salpetrigen Säure, dem Ozone und anderen Substanzen, welche aus KJ — Jod ausscheiden, jedoch mit dem Unterschiede, dass es nur die Hälfte des im Jodkalium enthaltenen Jods freisetzt, während jene Substanzen alles Jod ausscheiden: $2KJ + CuCl^2 = 2KCl + CuJ + J$.

Beim Einwirken von Flusssäure bildet das Kupferoxydul unlösliches Kupferfluorür CuF. Auch Kupfercyanür CuCN ist in Wasser unlöslich; es bildet sich beim Zusetzen von Blausäure zu einer mit Schwefligsäuregas gesättigten Kupferchlorür-Lösung. Mit Cyankalium bildet das Kupfercyanür (analog AgCN) ein lösliches Doppelcyanür, das an der Luft ziemlich beständig ist und mit verschiedenen anderen Salzen in doppelte Umsetzungen eingeht, die denjenigen der Doppelcyanüre des Eisens analog sind.

Zu den Kupferoxydul-Verbindungen gehört auch der **Kupferwasserstoff** CuH. Wurtz erhielt denselben beim Vermischen einer warmen Kupfervitriollösung (bei 70°) mit unterphosphoriger Säure H^3PO^2, indem er eine Lösung der letzteren zu ersterer bis zur Entstehung eines braunen Niederschlags und beginnender Gasentwickelung zusetzte. Der braune Niederschlag war wasserhaltiger Kupferwasserstoff. Schon bei schwachem Erwärmen scheidet diese Verbindung Wasserstoff aus; an der Luft oxydirt sie sich zu Kupferoxydul, in einem Chlorstrome entzündet sie sich und mit Chlorwasserstoff scheidet sie Wasserstoff aus: $CuH + HCl = CuCl + H^2$. Zink, Silber. Quecksilber, Blei und viele andere Schwermetalle bilden keine Wasserstoffverbindungen, weder unter den oben angegebenen Bedingungen, noch auch beim Einwirken von Wasserstoff im Entstehungszustande bei Zersetzungen durch den galvanischen Strom. Am meisten ähnelt der Kupferwasserstoff den Wasserstoffverbindungen des K, Na und Pd, was ein gewisses Interesse bietet, da diese Metalle im periodischen System sich in der Nähe des Kupfers befinden.

durch Glühen von salpetersaurem oder von kohlensaurem Kupfer. Beim Versetzen einer Kupfersalzlösung mit Aetzkali oder mit Ammoniak entsteht gallertartiges, in Wasser unlösliches blaues Kupferhydroxyd CuH^2O^2. In überschüssigem Ammoniak löst sich der Niederschlag zu einer schön lazurfarbenen Flüssigkeit; die Färbung ist so intensiv, dass sie zur Entdeckung minimaler Kupfermengen in Lösungen benutzt werden kann [9]). In einem Ueberschuss von KHO

9) Das Kupferoxyd und viele seiner Salze besitzen die Fähigkeit mit Ammoniak unbeständige, aber bestimmte Verbindungen zu bilden. Diese Fähigkeit offenbart sich schon in der Löslichkeit des Kupferoxyds und verschiedener Kupfersalze in Ammoniak und in der Absorption von Ammoniak durch Kupfersalze. Beim Versetzen der Lösung irgend eines Kupfersalzes mit Ammoniak entsteht zunächst ein Niederschlag von Kupferoxyd, das sich dann im Ueberschusse des Ammoniaks löst. Lässt man eine solche Lösung verdunsten oder versetzt man sie mit Weingeist, so scheiden sich Krystalle von Salzen aus, die gleichzeitig die Elemente des angewandten Kupfersalzes und des Ammoniaks enthalten. Gewöhnlich entstehen sogar mehrere solcher Verbindungen; Kupferchlorid $CuCl^2$ z. B. bildet nach Déhérain mit Ammoniak vier krystallinische Verbindungen, welche auf eine Molekel Kupferchlorür eine, zwei, vier und sechs Molekeln Ammoniak enthalten. Leitet man Ammoniakgas in eine siedende und gesättigte Lösung von Kupferchlorid, so scheiden sich beim Abkühlen blaue oktaëdrische Krystalle von der Zusammensetzung $CuCl^2(NH^3)^2H^2O$ aus, welche bei 150° die Hälfte des Ammoniaks und alles Wasser verlieren und die Verbindung $CuCl^2NH^3$ zurücklassen. Salpetersaures Kupfer bildet die Verbindung $Cu(NO^3)^22NH^3$, die sich beim Eindampfen ihrer Lösung nicht verändert. Trocknes schwefelsaures Kupfer absorbirt Ammoniakgas und bildet eine Verbindung, die auf eine Molekel des Salzes 5 Ammoniakmolekeln enthält (Seite 284). Wenn eine Lösung dieser Verbindung in Ammoniak eingedampft wird, so scheidet sich eine krystallinische Substanz von der Zusammensetzung $CuSO^4(NH^3)^4H^2O$ aus, die bei 150° wieder alles Wasser und die Hälfte des Ammoniaks verliert. Beim Glühen scheiden alle diese Verbindungen ihr Ammoniak vollständig als Ammoniaksalz aus, so dass im Rückstande Kupferoxyd erhalten wird. Ammoniak löst Kupferoxyd, wenn es als Hydrat und wenn es wasserfrei vorliegt.

Die beim Einwirken von Ammoniak und Luft auf Kupferdrehspäne entstehende Lösung (Anm. 6) zeichnet sich durch die Fähigkeit aus Cellulose zu lösen, welche weder in Wasser, noch in schwachen Säuren, noch in Alkalien löslich ist. Papier, das mit einer solchen Lösung durchtränkt wird, unterliegt nicht der Fäulniss, lässt sich schwer entzünden und wird vom Wasser nicht benetzt. Daher verwendet man dasselbe, besonders in England, in der Praxis, z. B. bei der Herstellung temporärer Gebäude, zur Dachdeckung u. s. w. Die ammoniakalische Kupferlösung enthält die Verbindung $Cu(OH)^24NH^3$.

Wenn über Kupferoxyd, das auf 265° erhitzt ist, trocknes Ammoniakgas geleitet wird, so bleibt ein Theil des Kupferoxydes unverändert, während der andere Theil Stickstoffkupfer bildet, wobei der Sauerstoff des Kupferoxyds sich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks zu Wasser verbindet. Das unverändert gebliebene Kupferoxyd lässt sich aus dem erhaltenen Produkt leicht durch Auswaschen mit Ammoniak entfernen. Das Stickstoffkupfer ist sehr beständig und unlöslich, es besitzt die Zusammensetzung Cu^3N und stellt ein amorphes, grünes Pulver dar, das sich erst bei starkem Glühen zersetzt und das beim Einwirken von Chlorwasserstoffsäure Kupferchlorür und Salmiak bildet. Wie auch die anderen Stickstoffmetalle, so ist auch Cu^3N noch fast gar nicht untersucht, obgleich es für die Charakteristik des Stickstoffs äusserst wichtig wäre die Eigenschaften solcher Verbindungen genaueren Untersuchungen zu unterwerfen. Aus der angeführten Zusammen-

oder NaHO ist CuH^2O^2 unlöslich. Der blaue Kupferhydroxyd-Niederschlag entsteht beim Versetzen von Kupferoxydsalzlösungen mit Alkalien nur bei gewöhnlicher Temperatur. Aus erwärmten Lösungen erhält man an Stelle des blauen einen schwarzen Niederschlag von wasserfreiem Kupferoxyd; auch das schon gefällte blaue Kupferhydroxyd wird beim Erwärmen körnig und schwarz, da es sich durch seine Unbeständikeit auszeichnet und schon bei schwachem Erwärmen die Elemente des Wassers verliert: $CuH^2O^2 = CuO + H^2O$.

In starker Glühhitze schmilzt das Kupferoxyd und bildet nach dem Abkühlen eine krystallinische, schwere, zähe, schwarze und undurchsichtige Masse. Das Kupferoxyd ist eine schwache Base, so dass es aus seinen Verbindungen nicht nur durch die Oxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle, sondern sogar durch solche Oxyde, wie die des Bleis und Silbers ausgeschieden wird: zum Theil erklärt sich dies auch dadurch, dass die beiden zuletzt genannten Oxyde, wenn auch nur wenig, doch immer in Wasser löslich sind. Uebrigens verbindet sich das Kupferoxyd, namentlich wenn es als Hydrat vorliegt, leicht selbst mit sehr schwachen Säuren, nicht aber mit Basen, dagegen **bildet es leicht basische Salze**, und zwar übertrifft es hierin die Magnesia und erinnert an die Oxyde des Bleis und Quecksilbers. Infolge dieser Eigenschaft löst sich das Kupferhydroxyd in den Lösungen neutraler Kupferoxydsalze. Da das Kupferhydroxyd gefärbt ist, so sind auch die Kupferoxydsalze meist blau oder grün; im wasserfreien Zustande sind einige derselben jedoch farblos [10]).

---

setzung des Stickstoffkupfers lässt sich ersehen, dass das Kupfer darin die Rolle des Wasserstoffs spielt, indem es als ein einwerthiges Metall, wie im Kupferoxydule, auftritt.

10) Neutrales **salpetersaures Kupfer**, $CuN^2O^6 3H^2O$ (Kupfernitrat) erhält man als ein zerfliessliches, in Alkohol lösliches Salz von blauer Farbe beim Auflösen von Kupfer oder Kupferoxyd in Salpetersäure. Beim Erwärmen zersetzt es sich sehr leicht, und zwar schon vor Beginn der Ausscheidung seines Krystallisationswassers. Hierbei entsteht Kupferoxyd, das sich bei weiterem Erhitzen mit dem noch unzersetzten neutralen Salze zu basischem salpetersaurem Kupfer, $CuN^2O^6 2CuH^2O^2$ verbindet. Letzteres erhält man auch beim Versetzen einer Lösung des neutralen Salzes mit einem Alkali oder mit Kupferhydroxyd oder auch mit kohlensaurem Kupfer. Sogar beim Kochen mit metallischem Kupfer zersetzt sich das neutrale salpetersaure Kupfer und scheidet einen grünen Niederschlag von basischem Salze aus, das sich beim Erhitzen unter Zurücklassung von Kupferoxyd zersetzt. Das basische salpetersaure Kupfer von der Zusammensetzung $CuN^2O^6 3CuH^2O^2$ ist in Wasser fast unlöslich.

Das neutrale **kohlensaure Kupfer**, $CuCO^3$ (Kupfercarbonat) findet sich in der Natur, jedoch äusserst selten. Wenn aber Lösungen von Kupferoxydsalzen mit kohlensauren Alkalien vermischt werden, so entstehen, wie bei den Magnesiumsalzen, unter Entwickelung von Kohlensäuregas basische Salze, deren Zusammensetzung je nach der Temperatur und den Reaktionsbedingungen verschieden ist. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht ein voluminöser blauer Niederschlag, der äquivalente Mengen von kohlensaurem Kupfer und Kupferhydroxyd enthält, und nach längerem Stehen

Das gewöhnlichste der neutralen Kupferoxydsalze ist der **blaue Kupfervitriol**—schwefelsaures Kupfer—mit einem Gehalte an 5 Molekeln Krystallisationswasser $CuSO^4\ 5H^2O$. Dieses Salz entsteht beim Einwirken von konzentrirter Schwefelsäure auf metallisches Kupfer und wird in der Praxis durch vorsichtiges Rösten schwefelhaltiger Kupfererze, sowie durch Einwirken von sauerstoffhaltigem Wasser auf diese Erze dargestellt: $CuS + O^4 = CuSO^4$. Als Nebenprodukt erhält man es in den Münzhöfen beim Ausscheiden des Silbers aus schwefelsauren Lösungen mittelst Kupfer. Auch beim Einwirken von verdünnter Schwefelsäure auf Kupferplatten bei freiem Luftzutritt und beim Erwärmen von Kupferoxyd oder von kohlensaurem Kupfer mit Schwefelsäure entsteht Kupfervitriol. Die schön blauen Krystalle desselben gehören dem triklinen Syste man, besitzen das spezifische Gewicht 2,19 und lösen sich zu einer blauen Flüssigkeit. 100 Th. Wasser lösen bei 0°—15, bei 25°—23 und bei 100° etwa 45 Th. $CuSO^4$. Beim Erwärmen auf 100° verliert der Kupfervitriol 4 Molekeln Krystallisationswasser, die letzte Molekel entweicht erst bei höherer Temperatur (220°), bei welcher ein weisses Pulver von wasserfreiem schwefelsaurem Kupfer zurückbleibt. Letzteres verliert bei weiterem Erhitzen die Elemente der Schwefelsäure und hinterlässt, wie alle Kupferoxydsalze, Kupferoxyd. Der wasserfreie (farblose) Kupfervitriol wird zuweilen zur Absorption von Wasser benutzt, wobei er wieder die blaue Farbe annimmt. Der Vortheil besteht hier darin, dass geglühter Kupfervitriol ausser H^2O auch HCl, nicht aber CO^2 absorbirt. In Kupfervitriol-Lösungen werden zur Aussaat bestimmte Pflanzenkörner getaucht, weil hierdurch, wie Einige behaupten, die Entwickelung mancher Parasiten auf den Pflanzen verhindert wird. In grösseren Mengen wird ferner der Kupfervitriol zur Darstellung verschiedener Kupfersalze, z. B. einiger Kupferfarben und namentlich in der **Galvanoplastik** benutzt, welche auf der Ausfällung des Kupfers aus Kupfervitriollösungen durch den galvanischen Strom beruht, wobei das sich an der ne-

---

oder Erwärmen ein dem Malachite ähnlicher Körper vom spez. Gew. 3,5: $2CuSO^4 + 2Na^2CO^3 + H^2O = CuCO^3CuH^2O^2 + 2Na^2SO^4 + CO^2$. Wenn man den erhaltenen blauen Niederschlag mit der Flüssigkeit erwärmt, so verliert er Wasser und geht in eine körnige grüne Masse von der Zusammensetzung Cu^2CO^4 über, d. h. in die Verbindung von neutralem kohlensaurem Kupfer mit wasserfreiem Kupferoxyd. Diese Verbindung entspricht der Orthokohlensäure $C(OH)^4 = CH^4O^4$, in der 4 H durch 2 Cu ersetzt sind. Die Bindung mit CO^2 ist so unbeständig, dass schon beim Kochen der Verbindung mit Wasser das Kohlensäuregas entweicht und schwarzes Kupferoxyd zurückbleibt. Auch das basisch kohlensaure Kupfer von der Zusammensetzung $2(CuCO^3)CuH^2O^2$, das in der Natur als Lazurstein vorkommt, verliert beim Kochen mit Wasser Kohlensäuregas. Vermischt man eine $CuSO^4$-Lösung mit anderthalbfach kohlensaurem Natrium, so bleibt die Mischung zunächst klar und erst beim Erwärmen scheidet sich ein Niederschlag von der Zusammensetzung des Malachits aus. Die künstliche Darstellung der Kupferlasur gelang Debray durch Erhitzen von salpetersaurem Kupfer mit Kreide.



gativen Elektrode absetzende metallische Kupfer die Form dieser Elektrode annimmt. Die Beschreibung der Galvanoplastik, deren industrielle Verwendung wir Jacobi in St. Petersburg zu verdanken haben, gehört in das Gebiet der angewandten Physik. An dieser Stelle soll nur erwähnt werden, dass die Galvanoplastik gegenwärtig nicht nur zur Herstellung verschiedener kleinerer Metallgegenstände, z. B. typographischer Clichés oder Abdrücke geographischer Karten, sowie grosser Statuen durch Abscheiden von Kupfer Verwendung findet, sondern auch zur Ausfällung von Eisen, Zink, Nickel, Gold, Silber und anderen Metallen entweder zum Vergolden, Versilbern, Vernickeln u. s. w. oder zur Anfertigung verschiedener Gegenstände oder zur Gewinnung der Metalle selbst benutzt wird. Die praktische Verwendung des galvanischen Stromes zur Ausscheidung der Metalle aus ihren Lösungen hat sich namentlich seit der Zeit verbreitet, als es durch die dynamoelektrischen Maschinen von Gramme, Siemens und and. möglich wurde die mechanische Kraft der Dampfmaschinen mit geringen Kosten in den galvanischen Strom umzusetzen. Es ist vorauszusetzen, dass die Anwendung des galvanischen Stromes, welcher die Chemie bereits wichtige Resultate verdankt, von jetzt an auch eine wichtige Rolle in der Technik spielen wird, wie dies bereits an der elektrischen Beleuchtung zu ersehen ist [11]).

Die **Legirungen des Kupfers** mit einigen Metallen, namentlich mit Zink und Zinn, entstehen leicht beim direkten Zusammenschmelzen der Metalle; sie lassen sich leicht in Formen giessen, schmieden und wie das Kupfer selbst bearbeiten, sind aber viel beständiger und werden daher vielfach an Stelle des Kupfers verwendet. Im Alterthume benutzte man nicht reines Kupfer, sondern ausschliesslich dessen Legirungen mit Zinn oder verschiedene Arten von **Bronze** (Kap. 18). **Messing** ist eine Kupferlegirung mit Zink; es enthält gewöhnlich gegen 32pCt Zink und nicht über 65pCt Kupfer. Der Rest besteht aus Blei und Zinn, die meist, aber nur in geringer Menge im Messing enthalten sind. Schmiedbares Messing (yellow metal) enthällt gegen 40 pCt Zink. Durch den Zusatz an Zink erleidet die Farbe des Kupfers eine bedeutende Aenderung;

11) Dem im Handel befindlichen Kupfervitriole ist meistens $FeSO^4$ beigemengt. Um diese Beimengung zu entfernen, erwärmt man die Lösung des Kupfervitriols mit Chlor oder Salpetersäure, damit das schwefelsaure Eisenoxydul in Eisenoxyd übergehe, dampft zur Trockne und zieht den Rückstand mit Wasser aus, wobei sich alles $CuSO^4$ löst, während das Eisenoxyd grösstentheils zurückbleibt. Das mit dem Kupfervitriol in Lösung gegangene Eisen entfernt man durch Aufkochen derselben mit etwas Kupferhydroxyd, denn Eisenoxyd Fe^2O^3 wird durch Kupferoxyd CuO in derselben Weise ausgeschieden, wie dieses selbst Silberoxyd ausscheidet. Da hierbei auch basisch schwefelsaures Kupfer entsteht, so muss man der abfiltrirten Lösung noch Schwefelsäure zusetzen und sie dann krystallisiren lassen. Ein saures Salz bildet sich nicht, doch reagirt der Kupfervitriol selbst sauer.



eine nur wenig Zink enthaltende Legirung ist bereits gelb und bei starkem Ueberwiegen der Zinkmenge tritt ein grünlicher Farbenton ein. Die gelbe Farbe des Messings weicht bei Legirungen, die mehr Zink als Kupfer enthalten, einem grauem Farbenton. Wenn dagegen die Zinkmenge unter 15 pCt sinkt, so erhält man eine röthliche harte Legirung, die Tomback genannt wird. Beim Zusammenschmelzen von Kupfer und Zink findet Kontraktion statt, so dass das Volum der entstehenden Legirung kleiner, als die Volume der beiden Metalle einzeln genommen ist. Bei andauerndem starkem Glühen von Messing verflüchtigt sich das Zink und das Kupfer bleibt allein zurück. Wenn beim Glühen die Luft Zutritt hat, so oxydirt sich das Zink vor dem Kupfer und es lässt sich auch auf diese Weise aus der Legirung alles Zink vom Kupfer trennen. Ein wichtiger Vorzug des 30 pCt enthaltenden Messings ist seine Weichheit und Hämmerbarkeit bei gewöhnlicher Temperatur; beim Erhitzen wird es jedoch spröde. Kupfermünzen setzt man, um sie härter zu machen,. Zinn, Zink und Eisen zu. Denselben Zweck erreicht man beim Kupfer und der Bronze durch einen Zusatz von Phosphor. Gold und Silber, die zu Münzen und zur Herstellung verschiedener Gegenstände gebraucht werden, verdanken ihre grössere Härte bekanntlich dem Gehalte an Kupfer. Neusilber (Argentan, Melchior), das in Deutschland, Belgien, der Schweiz und and. Ländern zu Scheidemünzen und auch zu anderen Zwecken benutzt wird, erhält man durch Zusammenschmelzen von Messing mit Nickel; es besteht gewönlich aus 10 bis 20 pCt Nickel, 20 bis 30 pCt Zink und 50 bis 70 pCt Kupfer. Eine Silber, Nikel und Kupfer enthaltende Legirung wird Alfènide genant [11 bis]).

In seinen Oxydulverbindungen zeigt das Kupfer eine so grosse Aehnlichkeit mit dem Silber, dass, wenn keine Kupferoxydverbindungen existiren würden oder das Silber beständige Verbindungen des höheren Oxydes AgO bilden würde, die Analogie zwischen Kupfer und Silber ebenso gross wäre, wie zwischen Cl und Br oder zwischen Zn und Cd. Beim Silber sind aber Verbindungen. die AgO entsprechen würden, ganz unbekannt. Das Silberhyperoxyd, dem man die Zusammensetzung AgO zuschrieb, dem aber nach Berthelot (1880) die Formel des Trioxyds Ag^2O^3 zukommt,

11 bis) Aus seinen Untersuchungen über die galvanische Leitungsfähigkeit der Legirungen von Antimon und Kupfer mit Blei zog Ball (und auch Kamensky 1888) den Schluss, dass nur zwei bestimmte Verbindungen von Sb mit Cu existiren und dass die anderen Verbindungen entweder Legirungen dieser beiden Verbindungen miteinander oder mit Sb oder Cu sind. Von diesen beiden Verbindungen Cu^2Sb und Cu^4Sb entspricht die eine dem grössten und die andere dem geringsten Wiederstande. Im Allgemeinen bildet die Bestimmung des Stromwiderstandes eine der Methoden, mit deren Hilfe man die Zusammensetzung bestimmter Legirungen (z. B. Pb^2Zn^7) feststellen kann. Eine noch genauere Methode ergab Laurie (1888) die Bestimmung der elektromotorischen Kraft. So erwies es sich, dass den Legirungen Zn^2Cu und Cu^3Sn entsprechend die elektromotorische Kraft sich deutlich ändert.



bildet keine eigentlichen Salze und darf daher mit dem Kupferoxyd nicht in eine Reihe gestellt werden. Das Silber unterscheidet sich vom Kupfer dadurch, dass es ein beim Erhitzen sich nicht oxydirendes Metall darstellt; seine Oxyde Ag^2O und Ag^2O^3 scheiden leicht Sauerstoff aus [12]). An der Luft oxydirt sich das Silber unter gewönlichem Drucke nicht und wird daher zu den sogenannten edlen Metallen gezählt. Es besitzt eine reine weisse Farbe, durch welche es sich namentlich, wenn es chemisch rein ist von allen anderen Metallen unterscheidet. In der Praxis wird das Silber immer in Legirungen benutzt, da es im chemisch reinen Zustande so weich ist, dass es sich leicht abreibt, während es beim Zusammenschmelzen mit Kupfer eine bedeutende Härte erlangt ohne seine weisse Farbe zu verlieren [13]).

12) Beim Glühen unterliegt auch das Kupferoxyd der Dissoziation. Nach Debray und Joannis scheidet es dann Sauerstoff aus, dessen grösste Tension bei einer bestimmten Temperatur konstant ist, wenn es nicht schmilzt (denn CuO löst sich in geschmolzenem Cu^2O), infolge dessen Kupferoxydul Cu^2O entsteht, welches beim Abkühlen wieder Sauerstoff aufnimmt und vollständig in CuO übergeht.

13) Weiche Metalle giebt es nicht viele: Blei, Zinn, Kupfer und Silber, bis zu einem gewissen Grade Eisen und Gold und insbesondere Kalium und Natrium. Die Erdalkalimetalle sind alle hart, klingend und viele andere Metalle sind sogar spröde, besonders Wismuth und Antimon. Wie gering aber die Bedeutung dieses Merkmales (das in der Praxis eine ausserordentliche Wichtigkeit besitzt) für die Bestimmung der chemischen Eigenschaften der Metalle ist, lässt sich an dem Zinke ersehen, das bei gewöhnlicher Temperatur spröde, bei 100° weich und bei 200° wieder spröde ist.

Da der Werth des Silbers ausschliesslich durch den Gehalt an reinem Silber bedingt wird, was nach dem Aussehen des Metalles nicht zu bestimmen ist, so wird in vielen Ländern auf den aus Silberlegiruugen bestehenden Waaren die Menge des in denselben enthaltenen reinen Silbers einem Uebereinkommen entsprechend durch Zahlen genau angegeben. Man nennt dies die Probe des Silbers. In Frankreich bezeichnet die Silberprobe die Gewichtsmenge reinen Silbers, die in 100 Theilen der Legirung enthalten ist, in Russland in 96 Theilen, in letzteren Falle gibt sie also die Solotniks reinen Silbers in einem russischen Pfunde (= 96 Solotnik) an. Das gewöhnliche russische Werksilber ist von der 84-sten Probe, besteht also aus 84 Gewichtstheilen Silber und 12 Gew. Th. Kupfer und anderer Metalle. Französische Silbermünzen enthalten 90 pCt Silber (entsprechend der Probe 86,4), während die russischen Silberrubel der 83½ Probe (= 86,8 pCt Silber) und russische Scheidemünzen der 48-er Probe (= 50 pCt Silber) entsprechen. Da Silberlegirungen mit Kupfer die schöne weisse Farbe des Silbers abgeht, so werden die daraus hergestellten Gegenstände gewöhnlich noch dem sogenannten Weisssieden unterworfen, in dem man sie bis zur Rothgluth erhitzt und dann in verdünnte Säure taucht. Beim Erhitzen oxydirt sich nämlich an der Oberfläche des Gegenstandes nur das Kupfer und das entstandene CuO löst sich dann in der Säure, so dass an der Oberfläche reines Silber zurückbleibt. Die auf diese Weise bearbeiteten Gegenstände erhalten ein mattes Aussehen, erlangen jedoch durch Poliren den gewünschten Glanz des reinen Silbers. Das Aussehen solcher Gegenstände täuscht also über den Silbergehalt. Zur Feststellung des letzteren muss dem silbernen Gegenstande ein Theil seiner Masse entnommen werden und zwar nicht von seiner Oberfläche, sondern von tiefer liegenden Stellen. Die Bestimmung des Gehalts an Silber oder die Silberprobe wird nach verschiedenen Methoden ausgeführt. Die gewöhn-

Das **Silber** findet sich in der Natur sowol gediegen, als auch in Verbindungen. Uebrigens kommen Erze, die gediegenes Silber enthalten, ziemlich selten vor. Bedeutend häufiger findet man dagegen das Silber in Verbindung mit Schwefel, namentlich als **Schwefelsilber** Ag^2S im Gemenge mit Schwefelblei, Schwefelkupfer und verschiedenen anderen Erzen. Die Hauptmenge des Silbers wird aus silberhaltigem Blei gewonnen, welches zu diesem Zwecke unter Luftzutritt geglüht wird. Hierbei oxydirt sich das Blei zu PbO (Blei- oder Silberglätte), welche zu einer beweglichen Flüssigkeit schmilzt und leicht abgegossen werden kann, während das Silber sich nicht oxydirt und in metallischem Zustande zurückbleibt. Es ist dies die sogenante Treibarbeit [14]).

---

lichste und früher allgemein benutzte Methode ist die sogen. Kupellation, die auf der verschiedenen Oxydationsfähigkeit des Silbers beruht. Die Kapelle (**Fig. 144**) ist eine poröse, dickwandige halbkugelförmige Schale, die durch Zusammenpressen von Knochenasche hergestellt wird. Die auf diese Weise erhaltene poröse Masse absorbirt beim Schmelzen von Metalllegirungen die entstehenden Oxyde, namentlich Bleioxyd, während das unoxydirte Metall nicht absorbirt wird und in starker Glühhitze die Form eines Tropfens annimmt, der beim Abkühlen zu einem Korn (Regulus) erstarrt, das abgewogen werden kann. Mehrere Kapellen kommen gleichzeitig in die Muffel — ein halbcylinderförmiges Gefäss aus Thon mit Seitenöffnungen zum Eindringen der Luft (**Fig. 145**), welches dann in einem Schmelzofen (**Fig. 146**) erhitzt wird. Da nun das beim Erhitzen der Silberlegirung entstehende Kupferoxyd unschmelzbar oder richtiger schwer schmelzbar ist, so setzt man der Legirung etwas Blei zu, weil das aus diesem entstehende leicht flüssige Bleioxyd mit dem Kupferoxyd zusammenschmilzt und auf diese Weise von der Kapelle aufgesogen wird, während das Silber zuletzt als glänzender Regulus zurückbleibt und nach dem Abkühlen gewogen wird. Beschreibungen der auf der volumetrischen Analyse beruhenden genauen Bestimmungsmethoden des Silbers findet man in den Lehrbüchern der analytischen Chemie.



Fig. 144. Durchschnitt einer Kapelle zum Probiren von Silber durch Kupellation. $^1/_1$.

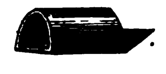


Fig. 145. Muffel aus gebranntem Thon. $^1/_{25}$.

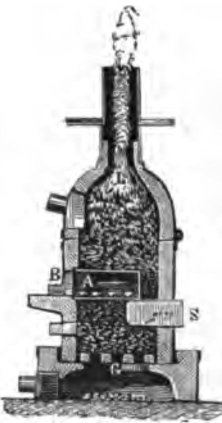


Fig. 146. Tragbarer Ofen zum Erhitzen der Muffel, A, in welche die Kapellen eingestellt werden. $^1/_{30}$.

14) In Amerika, das gegenwärtig die grösste Menge des jährlich produzirten Silbers liefert, werden noch Erze, die kaum $^1/_5$ pCt Silber enthalten, verarbeitet und bei einem $^1/_2$ pCt erreichenden Gehalte ist die Ausbeute sehr vortheilhaft. In manchen Fällen lässt sich übrigens ein Erz selbst dann mit Vortheil verarbeiten, wenn es nur 0,01 pCt Silber enthält. Der grösste Theil der aus Bleiglanzen gewonnenen Bleis enthält Silber und wird auch darauf verarbeitet. In der Nähe von Arras (in Frankreich) z. B. wird ein Bleierz verarbeitet, das in 100 Theilen gegen 65 Th. Blei und 0,088 Th. Silber enthält, also 136 Th. Silber auf 100000 Th. Blei. In den Freiberger Bergwerken (in Sachsen) gewinnt man Silber aus einem Erze, das

Das in der Praxis verwandte Silber enthält gewöhnlich Kupfer und nur selten andere Metalle. Chemisch **reines Silber** stellt man (entweder durch Kupellation oder) auf folgende Weise dar. Zunächst löst man das vorliegende Silber in Salpetersäure und versetzt dann die erhaltene grüne Lösung von salpetersaurem Silber und Kupfer, $AgNO^3 + Cu(NO^3)^2$, (nachdem man sie stark mit Wasser verdünnt, damit etwa entstehendes Bleichlorid in Lösung bleibe) mit Chlorwasserstoffsäure. Hierbei fällt das Silber als Chlorsilber aus, während Kupfer und andere Metalle in Lösung bleiben. Nachdem sich der Niedeschlag abgesetzt, giesst man die Flüssigkeit ab, wäscht

---

(nach der mechanischen Anreicherung durch Auswachsen) in 10000 Theilen etwa 0,9 Th. Silber, 160 Th. Blei und 2 Th. Kupfer enthält. Bei der Verarbeitung von silberhaltigen Bleierzen wird zunächst immer das Blei gewonnen (vergl. Kap. 18) und aus diesem dann das Silber. Oefters werden auch andere silberhaltige Erze mit dem Bleierz vermischt, um zunächst silberhaltiges Blei zu weiterer Verarbeitung zu gewinnen. Das englische **Verfahren von Pattison** beruht darauf, dass beim Abkühlen von geschmolzenem silberhaltigem Blei zunächst nur Blei auskrystallisirt und zu Boden sinkt, wodurch der Silbergehalt in dem flüssig bleibenden Theile in dem Maasse zunimmt, wie die Bleikrystalle ausgeschöpft werden. Auf diese Weise wird das Blei bis zu einem Gehalte von $^1/_{400}$ Theile Silber angereichert und dann der Kupellirung im Grossen, d. h. der Treibarbeit unterworfen.

Vom gediegenen Silber abgesehen, gehören zu den reichen Silbererzen hauptsächlich die folgenden: Silberglanz Ag^2S (spez. Gew. 7,2), Kupfer-Silberglanz CuAgS, Hornsilber AgCl, Rothgiltigerz Ag^3SbS^3, Fahlerz und Polybasit M^9RS^6 (wo M = Ag, Cu und R = Sb,As). Silber ist ferner im gediegenen Golde enthalten, sowol im sogen. Berggold als auch im Waschgold. Die Goldkrystalle aus den Bergwerken von Beresowsk im Uralgebirge bestehen aus 90–95 Th. Gold und 5—9 Th. Silber und das Gold vom Altaigebirge enthält 50—65 Th. Gold und 36—38 Th. Silber. In diesen Grenzen schwankt der Silbergehalt des gediegenen Goldes auch in anderen Gegenden. Die in Gängen vorkommenden Silbererze enthalten meistens gediegenes Silber und verschiedene Schwefelverbindungen. Die bekanntesten Silberbergwerke Europa's befinden sich: in Sachsen (die Freiberger), wo jährlich gegen 26 Tonnen Silber gewonnen werden, in Ungarn und in Böhmen (41 Tonnen). In Russland wird Silber im Altaigebirge und in Nertschinsk (17 Tonnen) gewonnen. Die reichsten Silberbergwerke befinden sich in Amerika, namentlich in Chile (bis zu 70 Tonnen), in Mexiko (200 Tonnen) und in den westlichen Staaten Nord-Amerikas. Der Silberreichthum dieser Gegenden lässt sich z. B. schon darnach beurtheilen, dass aus dem im Jahre 1859 entdeckten Silberlager im Staate Nevada (Comstock in der Nähe von Washoe und der Städte Gold Hill und Virginia City) im Jahre 1866 gegen 400 Tonnen Silber gewonnen wurden. Die Gewinnung des Silbers aus Blei und Silbererzen wird grösstentheils durch Treibarbeit und mittelst des Chlorationsprozesses ausgeführt. Die Treibarbeit beruht, wie auch die Kupellation, darauf dass beim Schmelzen an der Luft das Silber nicht oxydirt wird, während das Blei und andere dem Silber beigemengte Metalle hierbei flüssige Oxyde bilden, die sich von Silber leicht trennen lassen. Beim Chloriren wird das im Erze enthaltene Silber in Silberchlorid übergeführt und zwar entweder auf nassem oder trocknem Wege. Aus dem erhaltenen Chlorsilber wird dann das Metall wieder nach zwei verschiedenen Methoden gewonnen. Die eine Methode—der sogen. **Amalgamationsprozess**—beruht auf der Reduktion des Chlorsilbers durch metallisches Eisen, wobei das reduzirte Silber durch Quecksilber aufgenommen wird, in dem die Beimengungen unlöslich sind. Das Quecksilber wird zuletzt durch Destillation entfernt.



ihn mit Wasser aus und schmilzt ihn mit Soda zusammen. Durch doppelte Umsetzung entstehen hierbei NaCl und kohlensaures Silber, welches sich unter Zurücklassung von metallischem Silber zersetzt: $Ag^2CO^3 = Ag^2 + O + CO^2$. Ein anderes Verfaren besteht darin, dass man gleichfalls Chlorsilber mit Zink, Schwefelsäure und Wasser vermischt und längere Zeit hindurch stehen lässt, wobei dann das Zink dem AgCl das Chlor entzieht und das Silber in Form eines Pulvers ausgeschieden wird [15]).

Chemisch reines Silber besitzt eine sehr reine weisse Farbe und ein spezifisches Gewicht von 10,5. Beim Schmelzen zieht es sich zusammen, so dass Silberstücke auf dem geschmolzenen Metalle schwimmen. Die Schmelztemperatur des Silbers wird zu 950° angenommen und bei noch höherer Temperatur, die durch Verbrennen von Knallgas erreicht wird, destillirt das Silber. Durch Destillation von Silber, das aus Chlorsilber mittellst Milchzucker und Aetzkali reduzirt war, erhielt Stas vollkommen reines Silber leichter, als nach anderen Methoden. Silberdämpfe zeigen eine schöne grüne Farbe, die sich beobachten lässt, wenn man einen Silberdraht in brennendem Knallgas zum Glühen bringt [16]).

Nach der anderen, seltener benutzten Methode wird das Chlorsilber in einer Lösung von Kochsalz oder unterschwefligsaurem Salze gelöst und aus der Lösung das Silber durch Eisen ausgefällt. In Amerika führt man die Chloration und die Amalgamation gleichzeitig aus, während in Europa die Silbererze zuerst durch Rösten mit Kochsalz chlorirt und dann erst der Amalgamation unterworfen werden. In starker Glühhitze verdampft das Kochsalz und wirkt dann auf die Silberverbindungen in der Weise ein, dass es das Silber in Chlorsilber überführt. Die Amalgamation geschieht in drehbaren Fässern, in welchen das geröstete Silbererz mit Wasser, Quecksilber und Eisen gemischt wird; letzteres entzieht hierbei dem Chlorsilber das Chlor und das freiwerdende Silber löst sich im Quecksilber. Die genaue Beschreibung der verschiedenen Prozesse zur Gewinnung des Silbers aus seinen Erzen gehört in das Gebiet der Hüttenkunde.

15) Ein anderes praktisches Verfahren zur Ausscheidung des Silbers aus seinen Lösungen, das in der Photographie benutzt wird, beruht auf der Einwirkung von Oxalsäure. Jedoch muss man hierzu den Silbergehalt der Lösung kennen und auf je 60 Gramm in Lösung befindlichen Silbers 23 Gr. Oxalsäure, gelöst in 400 Gr. Wasser zusetzen. Dann fällt oxalsaures Silber $Ag^2C^2O^4$ aus, das in Wasser unlöslich, in Säuren jedoch löslich ist. Daher muss die Silberlösung, wenn sie freie Säuren enthält, vor dem Zusetzen der Oxalsäure durch Soda neutralisirt werden. Das gefällte oxalsaure Silber wird getrocknet, mit der gleichen Gewichtsmenge trockner Soda vermischt und das Gemisch in einen schwach erwärmten Tiegel gebracht. Die Reduktion des Silbers erfolgt dann ohne Explosion, während bei direktem Erhitzen das oxalsaure Silber sich unter Explosion zersetzt.

Die beste Methode zur Ausscheidung des Silbers aus seinen Lösungen ist nach Stas die Reduktion von Chlorsilber, das in Ammoniak gelöst ist, durch eine ammoniakalische Lösung von unterschwefligsaurem Kupferoxydul; das Silber fällt hierbei sogar krystallinisch aus. An Stelle des Kupferoxydulsalzes kann man auch direkt eine Lösung von unterschwefligsaurem Ammon anwenden.

16) Beim Schmelzen absorbirt das Silber eine bedeutende Menge Sauerstoff, der sich beim Abkühlen des Silbers wieder ausscheidet. Ein Volum geschmolzenen Silbers löst bis zu 22 Volume Sauerstoff. Beim Abkühlen des Silbers entstehen

Das Silber zeichnet sich im Allgemeinen durch seine geringe Reaktionsfähigkeit aus, doch vorbindet es sich leicht mit Schwefel, Jod und einigen analogen Metalloiden. Bei keiner Temperatur unterliegt das Silber der Oxydation [17]) und sein Oxyd Ag^2O zersetzt sich beim Erhitzen.

Diese Eigenschaft des Silbers, dass es weder durch Sauerstoff in Gegenwart von Alkalien, noch in der stärksten Glühhitze, noch auch in Gegenwart von Säuren, wenigstens verdünnten, oxydirt wird, ist von grosser Wichtigkeit, denn dieselbe bedingt die ausgedehnte Verwendung des Silbers, sowol in der Praxis als auch im Laboratorium (z. B. zum Aufbewahren und Schmelzen von Alkalien). Durch Ozon wird das Silber jedoch oxydirt.

Von den Säuren wirkt die Salpetersäure am stärksten auf Silber ein, wobei Stickoxyde und salpetersaures Silber, $AgNO^3$, entstehen, letzteres löst sich in Wasser und ist daher der weiteren Einwirkung der Säure nicht hinderlich. Dagegen hört die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren, unter denen die von HJ unter Ausscheidung von Wasserstoff besonders bemerkbar ist, bald auf, da die Halogenverbindungen des Silbers in Wasser unlöslich und in Säuren nur wenig löslich sind, und das noch unangegriffene Metall gegen das weitere Einwirken der Säure schützen. Daher lässt sich die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren nur auf fein zertheil-

auf der Oberfläche des Silbers Erhöhungen, die den Kratern von Vulkanen ähnlich sind, und das Metall wird durch den sich ausscheidenden Sauerstoff emporgeschleudert; die ganze Erscheinung erinnert mikroskopisch an Vulkane (Dumas). Silber, das eine geringe Menge von Kupfer oder Gold oder and. Metalle enthält, verliert diese Fähigkeit—Sauerstoff zu lösen. Nach Stas wird Silber in Gegenwart von Säuren durch den Sauerstoff der Luft oxydirt. Pfordten bestätigte dies und zeigte, dass Silber von einer mit Säure versetzten Lösung von $MnKO^4$ in Gegenwart von Luft gelöst wird.

Das Silber gehört zu den Metallen, die sich durch ihre Hämmerbarkeit und Zähigkeit besonders auszeichnen—es lässt sich zu Blättchen ausschlagen, deren Dicke nur 0,002 Millimeter beträgt. Ein einziges Gramm Silber kann zu einem $2^1/_2$ Kilometer langen Drahte ausgezogen werden. In dieser Eigenschaft steht das Silber nur dem Golde nach. Ein Silberdraht von 2 Millimeter Durchmesser zerreisst bei einer Belastung von 20 Kilogramm.

17) Die Absorption von Sauerstoff durch geschmolzenes Silber ist übrigens ein Oxydationsvorgang, gleichzeitig aber auch eine Lösungs-Erscheinung. Da 22 Kubikcentimeter Sauerstoff, die sich in einem Kubikcentimeter geschmolzenen Silbers lösen können, ein Gewicht von 0,03 Gramm besitzen, selbst wenn man annimmt, dass die Temperatur des Sauerstoffs 0° ist, während ein Kub.-Cent. Silber wenigstens 10 Gr. wiegt, so muss vorausgesetzt werden, dass eine bestimmte Verbindung des Silbers mit Sauerstoff (etwa 45 Silberatome auf 1 Sauerstoffatom) nur im Zustande der Dissoziation auftreten kann; in eben diesem Zustande muss man sich nun eine Substanz in Lösung denken (vergl. Kap. 1).

Nach Le-Chatelier absorbirt geschmolzenes Silber bei 300° und einem Drucke von 15 Atmosphären so viel Sauerstoff, dass man die Bildung der Verbindung Ag^4O oder des Gemisches $Ag^2 + Ag^2O$ annehmen kann. Das Silberoxyd zersetzt sich aber nur unter geringen Drucken, während es unter einem 10 Atmosphären übersteigenden Drucke keiner Zersetzung unterliegt; dieselbe beginnt erst bei 400°.

tes Silber feststellen. Schwefelsäure wirkt auf Silber, ebenso wie auf Kupfer, nur wenn sie konzentrirt ist und bei erhöhter Temperatur ein und zwar unter Entwickelung von Schwefligsäuregas und nicht von Wasserstoff. Bei gewöhnlicher Temperatur widersteht das Silber der Einwirkung konzentrirter Schwefelsäure selbst in Gegenwart von Luft. Von den verschiedenen Salzen wirken Kochsalz (in Gegenwart von Feuchtigkeit, Luft und Kohlensäure) und Cyankalium (bei Luftzutritt) am merklichsten auf das Silber ein, indem sie es in Chlorsilber, respektive in ein Doppelcyanid überführen.

Obgleich sich nun das Silber mit Sauerstoff unmittelbar nicht verbindet, so können doch auf indirektem Wege aus Silbersalzen drei verschiedene Oxydationsstufen erhalten werden, die jedoch alle nur wenig beständig sind und beim Erhitzen in Sauerstoff und metallisches Silber zerfallen. Das **Silberoxydul** oder das Suboxyd Ag^4O entspricht den (wenig untersuchten) Suboxyden der Alkalimetalle [18]), das **Silberoxyd** Ag^2O bildet die gewöhnlichen Silbersalze AgX, analog den Salzen der Alkalimetalle, und das **Silberhyperoxyd** besitzt die Zusammensetzung AgO oder nach Berthelot Ag^2O^3 [19]). Das Silberoxyd fällt beim Versetzen der Lösung

18) Das **Silbersuboxyd** Ag^4O (Qaudrantoxyd) erhält man aus citronensaurem Silberoxyd. Beim Erhitzen dieses Salzes auf 100° in einem Wasserstoffstrome entstehen Wasser und citronensaures Silbersuboxyd, das sich in Wasser nur wenig löst, trotzdem aber eine rothbraune Lösung bildet. Beim Kochen entfärbt sich diese Lösung unter Ausscheidung von metallischem Silber und es bildet sich wieder citronensaures Silberoxyd. Wöhler erhielt nun beim Versetzen der rothbraunen Lösung mit Aetzkali einen schwarzen Niederschlag von Silbersuboxyd. Mit Chlorwasserstoff bildet das Suboxyd braunes Silberchlorür Ag^2Cl, das auch beim Einwirken des Lichtes auf Silberchlorid entsteht. Andere Säuren verbinden sich mit dem Silbersuboxyde nicht, sondern bilden, unter Ausscheidung von metallischem Silber, Silberoxydsalze. Denselben Charakter besitzen auch andere Suboxyde. Auch das Kupferoxydul ähnelt gewissermaassen den Suboxyden, aber dem Kupfer entspricht sein eigenes Quadrantoxyd — Cu^4O, das in Form eines braunen Hydrats beim Einwirken einer alkalischen Zinnoxydullösung auf Kupferhydroxyd entsteht. Säuren zersetzen das Kupferquadrantoxyd in Kupfer und das entsprechende Kupferoxydsalz. Die Frage der Suboxyde sowie der Hyperoxyde ist gegenwärtig noch nicht genügend aufgeklärt.

19) Das **Silberhyperoxyd** AgO oder Ag^2O^3 entsteht bei der Zersetzung einer schwachen (10procentigen) Lösung von salpetersaurem Silber durch den galvanischen Strom am positiven Pole, an welchem sich bei der Zersetzung von Salzen gewöhnlich Sauerstoff ausscheidet. An diesem Pole bilden sich dann spröde, graue Nadeln mit Metallglanz, die zuweilen eine bedeutende Grösse erreichen. In Wasser ist das Silberhyperoxyd unlöslich; beim Trocknen und Erhitzen, namentlich auf 150°, zersetzt es sich unter Entwickelung von Sauerstoff und wirkt, analog PbO^2, BaO^2 u. s. w. wie ein starkes Oxydationsmittel. Mit Säuren scheidet es Sauerstoff aus und bildet Salze. Mit Chlorwasserstoff entwickelt es Chlor. Schwefligsäuregas absorbirt es und geht hierbei in schwefelsaures Silber über. Ammoniak reduzirt aus dem Hyperoxyde Silber und oxydirt sich selbst zu Wasser und Stickstoff. Genauere Untersuchungen der oben beschriebenen Krystalle des Silberhyperoxyds haben ergeben, dass dieselben aus salpetersaurem Silber, Silberhyperoxyd und Wasser bestehen. Ihre Zusammensetzung ist nach den Analysen von Fischer: $(AgO)^4AgNO^3H^2O$ und von Berthelot: $(Ag^2O^3)^4 2(AgNO^3)H^2O$.

eines Silbersalzes, z. B. $AgNO^3$, mit Kalilauge als ein brauner Niederschlag aus. Derselbe stellt aber allem Anscheine nach das Hydrat AgHO dar, obgleich er beim Trocknen alles Wasser verliert und dann die Zusammensetzung Ag^2O zeigt. Die Einwirkung des Alkalis erfolgt wol entsprechend der Gleichung: $AgNO^3 + KHO = KNO^3 + AgHO$, während die Bildung des wasserfreien Oxyds: $2AgHO = Ag^2O + H^2O$ sich mit der Entstehung des wasserfreien Kupferoxyds beim Einwirken von Aetzkali auf erwärmte Lösungen von Kupfersalzen vergleichen lässt. Hieraus folgt, dass das etwa entstehende Silberhydroxyd schon bei niedrigen Temperaturen in Wasser und Silberoxyd zerfällt; zweifellos ist es, dass bei 60° kein Silberhydroxyd existirt, sondern nur wasserfreies Oxyd entsteht. Das Silberoxyd ist in Wasser fast unlöslich, trotzdem besitzt es die Eigenschaften einer ziemlich energischen Base, denn es verdrängt die Oxyde vieler Metalle aus ihren löslichen Salzen und sättigt selbst solche Säuren, wie die Salpetersäure, indem es mit ihnen neutrale Salze bildet, die auf Lackmus nicht einwirken. Genau genommen geht eine geringe Menge von Silberoxyd dennoch in Lösung, denn hierdurch erklärt sich die Einwirkung der Flüssigkeit auf Lösungen von Salzen, z. B. von Kupferoxydsalzen. Wasser nimmt nämlich beim Zusammenschütteln mit Silberoxyd eine deutlich alkalische Reaktion an. Durch Wasserstoff wird das Silberoxyd schon bei 80° reduzirt [20]). Die geringe Affinität des Silbers zum Sauerstoff offenbart sich in der Zersetzbarkeit des Silberoxyds unter dem Einflusse des Lichtes; dasselbe ist daher in dunklen Gefässen aufzubewahren. Die **Salze** des Silberoxydes sind farblos, beim Erhitzen zersetzen sie sich und hinterlassen metallisches Silber, wenn die Elemente der Säure flüchtig sind. Sie besitzen einen besonderen metallischen Geschmack und sind sehr giftig; unter dem Einflusse des Lichts erleiden sie meistens Aenderungen, namentlich in Gegenwart organischer Substanzen, die sich hierbei oxydiren. Kohlensaure Alkalien fällen aus Lösungen von Silbersalzen weisses kohlensaures Silber Ag^2CO^3, das in Wasser unlöslich ist, sich aber in Ammoniak und kohlensaurem Ammon löst. Aetzammon wirkt auf neutrale Lösungen von Silbersalzen zunächst wie Aetzkali, aber der entstehende Niederschlag löst sich sehr leicht im Ueberschusse des Reagenz, analog dem Kupferoxyde [21]). Die Halogenverbindungen des

---

20) Nach Müller wird Fe^2O^3 durch Wasserstoff bei 295° reduzirt (Vergl. Kap. 22 Anm. 5), CuO bei 140°, Ni^2O^3 bei 150°, NiO bei 195° zu Ni^2O und bei 270° zu Ni. ZnO erforderte eine so hohe Temperatur, dass das Glasrohr, in welchem Müller den Versuch ausführte, die Hitze nicht ertrug; Antimonoxyd wurde bei 215° reduzirt, gelbes Quecksilberoxyd bei 130°, rothes bei 230°, Silberoxyd bei 85° und Platinoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur.

21) Fällt man die Lösung eines Silbersalzes mit Natronlauge und setzt dann tropfenweise Ammoniak bis zur vollständigen Lösung des Niederschlages zu, so

Silbers sind (wie auch das oxalsaure Silber) in Wasser unlöslich und werden daher, wie schon öfters erwähnt wurde, durch Chlorwasserstoff oder Chlormetalle gefällt. Jodkalium fällt Jodsilber, das sich vom Chlorsilber durch seine gelbliche Farbe unterscheidet. Zink scheidet aus den Lösungen von Silbersalzen alles Silber im metallischen Zustande aus. Auch viele andere Metalle und Reduktionsmittel, z. B. organische Stoffe, reduziren das Silber aus seinen Salzen.

Salpetersaures Silber, $AgNO^3$, (Silbernitrat), das in der Praxis Höllenstein (lapis infernalis) genannt wird, stellt man durch Auflösen von Silber in Salpetersäure dar. Da infolge des Kupfergehalts des Silbers in die entstehende Lösung auch salpetersaures Kupfer übergeht, so dampft man dieselbe ein und schmilzt den Rückstand vorsichtig, damit die Temperatur der beginnenden Rothgluth nicht überschritten werde; hierbei zersetzt sich alles salpetersaure Kupfer, während das salpetersaure Silber grösstentheils unzersetzt bleibt und durch Auslaugen mit Wasser vom Kupferoxyd getrennt werden kann. Wenn eine Kupferoxyd und Silber enthaltende Lösung mit Silberoxyd versetzt wird, so verdrängt dieses alles Kupferoxyd. Hierzu braucht man natürlich kein reines Silberoxyd, sondern man kann aus einem Theil der Lösung durch Aetzkali die Hydroxyde $Cu(OH)^2$ und AgOH ausfällen und den Niederschlag dann in den übrigen Theil der Lösung, die das Gemisch der Kupfer- und Silbersalze enthält, eintragen [22]). Das nach einer der eben angege-

---

scheidet die Flüssigkeit beim Verdunsten eine violette Masse von krystallinischem Silberoxyd aus. Wenn man feuchtes Silberoxyd mit einer konzentrirten Ammoniaklösung stehen lässt, so entsteht eine schwarze Masse, die sich leicht unter Explosion zersetzt. Diese schwarze Substanz wird (Berthollet'sches) Knallsilber genannt. Wahrscheinlich ist sie ein den Verbindungen der anderen Oxyde mit Ammoniak analoger Körper und bei der Explosion bildet wol der Sauerstoff des Silberoxyds mit dem Wasserstoff des Ammoniaks Wasser, wobei natürlich Wärme entwickelt und Stickstoffgas gebildet wird. Dasselbe Knallsilber entsteht, wenn eine Lösung von salpetersaurem Silber in Ammoniak mit Kalilauge versetzt wird. Zur Vermeidung gefährlicher Explosionen muss daher die grösste Vorsicht geübt werden, wenn Lösungen von Silbersalzen mit Ammoniak und Alkalien zusammengebracht werden.

22) Die Erscheinung, dass das Silber aus den Lösungen seiner Salze durch Kupfer verdrängt wird, während durch Silberoxyd das Kupferoxyd verdrängt wird, lässt sich auf Grund der im 15-ten Kapitel entwickelten Begriffe verstehen. Das Atomvolum des Silbers ist = 10,3, des Kupfers = 7,2, des Silberoxyds = 32 und des Kupferoxyds = 13. Bei der Bildung von CuO findet eine grössere Kontraktion statt, als bei der Bildung von Ag^2O, da durch die Addition von Sauerstoff das Volum des Kupferoxyds im Vergleich zu dem des Kupfers nur wenig (13—7 = 6) zunimmt, während die Zunahme des Volums des Silberoxyds im Vergleich mit dem des Silbers eine bedeutende ist (32 — 2 . 10,3 = 11,4). Da folglich das Silberoxyd eine lockerere Zusammensetzung, als das Kupferoxyd besitzt, so ist es auch unbeständiger und das Silber wird infolge dessen durch das Kupfer verdrängt. Da aber zwischen den Atomen des Silberoxyds grössere Zwischenräume vorhanden sind, als im



benen Methoden von Kupfer getrennte salpetersaure Silber wird zuletzt noch durch Krystallisation gereinigt. Es krystallisirt in farblosen, durchsichtigen quadratischen Tafeln, die sich an der Luft nicht verändern und das spezifische Gewicht 4,34 besitzen. Die Krystalle sind wasserfrei. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich das salpetersaure Silber in der gleichen Gewichtsmenge Wasser und bei der Siedetemperatur des Wassers schon in der Hälfte dieser Menge. Vom Lichte wird das Salz wenn es rein ist, nicht verändert, aber es wirkt auf die meisten organischen Stoffe oxydirend ein und schwärzt sich hierbei. Diese Schwärzung des salpetersauren Silbers wird durch seine hierbei stattfindende Reduktion zu äusserst fein vertheiltem metallischem Silber bedingt. Der Höllenstein wird dieser Eigenschaft wegen in der Medizin zum Beizen von Wunden und Hautauswüchsen benutzt; auch die Anwendung zum Merken von Wäsche beruht hierauf. An den Stellen, wo organische Stoffe durch die oxydirende Wirkung des salpetersauren Silbers zerstört werden, setzt sich das reduzirte Silber als eine schwarze Schicht ab. Die auf diese Weise entstandenen schwarzen Flecke lassen sich mit Hilfe einer Lösung von Sublimat oder von Cyankalium entfer-

Kupferoxyde, so kann es (das Ag^2O) auch Verbindungen bilden, welche beständiger, als die entsprechenden Kupferoxydverbindungen sind. Das salpetersaure Kupfer CuN^2O^6 ist im wasserfreien Zustande leider nicht dargestellt worden, wol aber die schwefelsauren Salze der beiden Oxyde. Das spezifische Gewicht des wasserfreien schwefelsauren Kupfers ist = 3,53 und des schwefelsauren Silbers = 5,36; das Molekularvolum des ersteren ($CuSO^4$) ist = 45 und des letzteren (Ag^2SO^4) = 58. Vergleicht man nun diese Volume mit den Volumen der Oxyde, so ergibt sich, dass die Gruppe SO^3 im Kupfersalz gleichsam das Volum 45—13 = 32 einnimmt und im Silbersalze das Volum 58—32 = 26. Es findet folglich bei der Bildung des schwefelsauren Kupfers aus seinem Oxyde eine geringere Kontraktion statt, als bei der Bildung des schwefelsauren Silbers, welches daher eine grössere Beständigkeit besitzen muss. Folglich muss aber auch das Kupfersalz durch das Silberoxyd zersetzt werden können. Dagegen erfolgt die Bildung der beiden Salze aus den Metallen unter beinahe gleicher Kontraktion, denn 58 Volume schwefelsauren Silbers enthalten 21 Volume Silber (die Differenz ist 37) und in 45 Volumen schwefelsauren Kupfers beträgt das Volum des Kupfers 7 (die Differenz beträgt folglich 38). Ferner ist zu beachten, dass Eisenoxyd durch Kupferoxyd ebenso verdrängt wird, wie dieses letztere durch Silberoxyd verdrängt wird. Silber, Kupfer und Eisen verdrängen einander in Form ihrer Oxyde in der Reihenfolge, wie sie hier genannt sind, und in der entgegengesetzten (Fe, Cu, Ag), wenn sie als Metalle einwirken. Die Ursache der Verdrängung in der angeführten Reihenfolge liegt, unter anderem, auch in der Zusammensetzung der Oxyde: Ag^2O, Cu^2O^2 und Fe^2O^3, indem das weniger Sauerstoff enthaltende Oxyd immer das sauerstoffreichere verdrängt, weil nämlich mit der Zunahme des Sauerstoffgehaltes der basische Charakter mehr zurücktritt.

Auch das Quecksilber wird aus seinen Salzen durch das Kupfer verdrängt. Als Spring (1888) ein trocknes Gemisch von HgCl mit Cu zwei Stunden lang hatte stehen lassen, konnte er die eingetretene Reduktion deutlich beobachten. Es ist dies eine der Erscheinungen, durch welche sich das Vorhandensein einer Bewegung der Theilchen (d. h. der Atome und Molekeln) in festen Körpern demonstriren lässt.

nen, da das fein zertheilte Silber sich in diesen Salzen löst. Wie aus der Beschreibung der Darstellung des Silbernitrats ersichtlich ist, schmilzt dieses Salz bei beginnender Rothgluth ohne Zersetzung und wird dann in Stangen gegossen, in welchen es auch gewöhnlich zum Beizen benutzt wird. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich das geschmolzene salpetersaure Silber und es entsteht zunächst salpetrigsaures Silber und dann metallisches Silber. Mit Ammoniak bildet das Silbernitrat beim Eindampfen der Lösung farblose Krystalle von der Zusammensetzung $AgNO^3 2NH^3$. Analog den Salzen des Kupferoxyds und Oxyduls, des Zinks und and. besitzen auch die Silbersalze im Allgemeinen die Fähigkeit mit Ammoniak Verbindungen zu bilden, aus denen sich das Ammoniak beim Erhitzen gewöhnlich leicht ausscheidet. Beim Einwirken von Ammoniakgas auf trocknes Silbernitrat entsteht die Verbindung $AgNO^3 3NH^3$.

Beim Einwirken von Wasser und Halogenen auf salpetersaures Silber entstehen Salpetersäure, Haloidsalze des Silbers und Silbersalze von Sauerstoffsäuren der Halogene. Vermischt man z. B. eine Chlorlösung mit salpetersaurem Silber, so erhält man Chlorsilber und chlorsaures Silber. Hierbei wirkt das salpetersaure Silber offenbar ebenso wie die ätzenden Alkalien, da die Salpetersäure frei wird und nur das Silberoxyd mit dem Chlor in Reaktion tritt und zwar in ebenderselben Weise wie Aetzkali mit Chlor. Die Reaktion lässt sich daher durch folgende Gleichung zum Ausdruck bringen: $6AgNO^3 + 3Cl^2 + 3H^2O = 5AgCl + AgClO^3 + 6HNO^3$.

Analog den salpetersauren Salzen der Alkalimetalle enthält auch das salpetersaure Silber kein Krystallisationswasser; übrigens krystallisiren auch andere Silbersalze fast immer wasserfrei. Ferner ist es für das Silber charakteristisch, dass es **weder basische, noch saure Salze bildet**, so dass Säuren zur Feststellung ihrer richtigen Zusammensetzung häufig in das Silbersalz übergeführt werden.

Mit den **Halogenen** bildet das **Silber** in Wasser unlösliche und sehr beständige Verbindungen. Dieselben entstehen immer sehr leicht durch doppelte Umsetzung, wenn ein Silbersalz mit einem Haloidsalz zusammentrifft [23]). Auch durch die Halogenwasserstoff-

---

23) Das Chlorsilber ist in Wasser beinahe vollständig unlöslich, aber es löst sich in geringem Maasse, wenn das Wasser Chlornatrium oder Salzsäure oder andere Chlormetalle und Salze in Lösung enthält. In 100 Theilen einer gesättigten Kochsalzlösung z. B. lösen sich bei 100° 0,4 Theile Chlorsilber. Die Löslichkeit des Brom- und Jodsilbers ist immer geringer, als die des Chlorsilbers. Zu beachten ist, dass das **Chlorsilber sich in Lösungen von Ammoniak, Cyankalium und unterschwefligsaurem Natrium** $Na^2S^2O^3$ löst. Das Bromsilber verhält sich diesen Lösungsmitteln gegenüber fast ganz analog dem Chlorsilber, während das Jodsilber in Ammoniak unlöslich ist. Bei der Auflösung in den genannten Lösungsmitteln entstehen natürlich neue Verbindungen des Silbers. Chlorsilber absorbirt sogar trocknes Ammoniakgas, mit dem es sehr unbeständige ammoniakalische Verbindungen bildet, welche ihr Ammoniak schon beim Erwärmen (Kap. VI, Anm. 8), sowie beim Einwirken von Säuren



säuren werden diese Verbindungen leicht ausgefällt, da sie auch in diesen Säuren, sowie auch in anderen unlöslich sind. Das **Chlorsilber** AgCl (Silberchlorid) entsteht in Form eines weissen, flockigen Niederschlags, das Bromsilber zeigt einen gelblichen Farbenton und das Jodsilber ist bereits deutlich gelb. Diese Halogenverbindungen kommen zuweilen auch in der Natur vor und lassen sich auch auf trocknem Wege durch Erhitzen anderer Halogenverbindungen mit Silbersalzen darstellen. Das Chlorsilber schmilzt bei 451°; nach dem Abkühlen erscheint es als eine ziemlich weiche hornähnliche Masse, die sich mit dem Messer schneiden lässt und daher auch die Bezeichnung **Hornsilber** erhalten hat. Bei stärkerem Erhitzen verdampft es. Beim Verdunsten seiner ammoniakalischen Lösung scheidet sich das Chlorsilber krystallinisch in Form von Oktaëdern aus. Auch das Brom- und Jodsilber krystallisiren im regulären Systeme, so dass sie in dieser Beziehung den Haloidsalzen der Alkalimetalle ähnlich sind [24]).

---

abgeben. Mit Cyankalium bildet das Chlorsilber durch doppelte Umsetzung lösliche Doppelcyanide (vergl. weiter unten) und mit $Na^2S^2O^3$ das lösliche Doppelsalz $NaAgS^2O^3$.

Das Chlorsilber erscheint in verschiedenen Modifikationen, auf welche schon die Aenderungen in der Konsistenz der Chlorsilber-Niederschläge, sowie die verschiedene Einwirkung des Lichtes hinweisen. Es ist dies eine von Stas und Carey Lea untersuchte Frage, die von besonderer Bedeutung für die Photographie ist.

24) **Brom-** und **Jodsilber** (Silberbromid und Silberjodid) besitzen in vielen Beziehungen mit dem Chlorsilber eine grosse Aehnlichkeit; jedoch ist die Affinität des Silbers zum Jod stärker, als zum Chlor und Brom, wie dies aus den vielen von Deville ausgeführten Versuchen hervorgeht. Fein vertheiltes Silber entwickelt z. B. beim Einwirken von Jodwasserstoffsäure leicht Wasserstoff, dagegen geht diese Zersetzung mit Chlorwasserstoff bedeutend langsamer und nur oberflächlich vor sich. Die Kontraktion, die bei der Bildung von Chlorsilber eintritt, ist bedeutend grösser, als die bei der Bildung von Jodsilber. Das Volum des Chlorsilbers beträgt 26, des Chlors 27 und des Silbers 10; die Vereinigung der beiden letzteren erfolgt also unter Kontraktion, denn die Summe beträgt 37. Die Bildung des Jodsilbers erfolgt dagegen unter Ausdehnung, denn das Volum des Silbers ist 10, des Jods 26 und des Jodsilbers 39, also grösser als 36. (Die Dichte des AgCl ist 5,59 und des AgJ 5,67.) Bei der Vereinigung mit dem Silber nehmen die Atome des Chlors die Silberatome auf, ohne dass sie auseinander rücken, während die Atome des Jods sich hierbei von einander entfernen müssen. Die Silberatome müssen aber in beiden Fällen auseinander treten, denn die Entfernung der einzelnen Silberatome von einander beträgt im Metalle selbst 2,2, im Chlorsilber 3,0 und im Jodsilber 3,5. Sehr bemerkendwerth ist es, dass nach Fizeau die Dichte des Jodsilbers beim Erwärmen zunimmt, d. h. es findet beim Erwärmen Kontraktion und beim Abkühlen Ausdehnung statt.

Zur Erklärung der grösseren Beständigkeit des AgJ im Vergleich mit der von AgCl und Ag^2O hat Beketow (im Jahre 1865) eine originelle Hypothese aufgestellt, die wir hier möglichst mit seinen eigenen Worten auseinander setzen wollen. Beim Aluminium ist das Oxyd Al^2O^3 beständiger, als das Chlorid Al^2Cl^6 und das Jodid Al^2J^6. Im Oxyde verhält sich die Menge des Metalls zu der Menge des mit ihm verbundenen Elementes wie 54,8 ($Al = 27,4$) zu 48, — das Verhältniss ist also 112 : 100; bei Al^2Cl^6 ist es 25 : 100 und bei $Al^2J^6 = 7 : 100$. Beim Silber ist das

Beim Erhitzen mit Alkalilauge zersetzt sich das Chlorsilber unter Ausscheidung von Silberoxyd und wenn man gleichzeitig eine organische Substanz zusetzt, so wird metallisches Silber reduzirt und die Substanz wird durch den Sauerstoff des Silberoxyds oxydirt. Auch durch Eisen, Zink und viele andere Metalle wird das Chlorsilber

---

Oxyd (wo das Verhältniss = 1350 : 100) weniger beständig, als das Chlorid (wo das Verhältniss = 33 : 100) und am beständigsten das Jodid (in dem sich die Gewichtsmenge des Metalls zu der des Halogens wie 85 : 100 verhält). Aus diesen und ähnlichen Beispielen ergibt sich, dass als die beständigsten die Verbindungen erscheinen, in denen die Gewichtsmengen der mit einander verbundenen Körper gleich sind. Es lässt sich dies zum Theil vielleicht durch die gegenseitige Anziehung der gleichartigen Atome auch nach ihrer Vereinigung mit einander erklären. Die Anziehung ist dem Produkte der einwirkenden Masse proportional. Im Silberoxyd ist die Anziehung zwischen Ag^2 und Ag^2 = 216 . 216 = 46656 und die Anziehung zwischen Ag^2 und O = 216 . 16 = 3456. Die Anziehung zwischen den gleichartigen Molekeln wirkt also der Anziehung zwischen den ungleichartigen entgegen, natürlich ohne die letztere zu überwiegen, da die Verbindung dann zerfallen würde; dennoch wird aber hierdurch die Beständigkuit derselben verringert. Wenn die sich verbindenden Massen gleich oder annähernd gleich sind, so wird die Anziehung zwischen den gleichartigen Molekeln der Beständigkeit der Verbindung am wenigsten widerstehen, während im entgegengesetzten Falle — wenn diese Massen ungleich sind — die Molekeln der Verbindung das Bestreben zeigen werden in den elementaren Zustand überzugehen, d. h. zu zerfallen. Grosse Massen streben daher sich mit grossen zu vereinigen, kleine dagegen mit kleinen. Ag^2O und 2KJ z. B. bilden infolge dessen $K^2O + 2AgJ$. Von den Atomgewichten hängen hauptsächlich die doppelten Umsetzungen und Ersetzungen ab, da sich hierbei die Volume nur wenig ändern und wenn die Aenderung erfolgt, so findet auch Kontraktion statt, und zwar besonders häufig bei der Entstehung unlöslicher Verbindungen (Kremers), deren mögliche Bildung viele der Umsetzungen gerade bedingt, wie Berthollet zuerst behauptete. Besonders deutlich offenbart sich der Einfluss gleicher Massen auf die Beständigkeit von Verbindungen bei Temperaturerhöhungen. Oxyde wie Ag^2O, HgO, Au^2O^3 und ähnliche, die aus ungleichen Massen bestehen, zersetzen sich beim Erhitzen, während die Oxyde leichter Metalle (wie auch das Wasser) durch Erhitzen nicht so leicht zersetzt werden. Die Verbindungen AgBr und AgJ zeigen eine Annäherung an die Bedingung der gleichen Massen und werden daher durch Erhitzen nicht zersetzt. Dieser Bedingung entsprechen auch die der Einwirkung der Glühhitze am besten widerstehenden Oxyde: MgO, CaO, SiO^2 und Al^2O^3. Infolge derselben Ursache zersetzt sich HJ leichter, als HCl. Chlor wirkt auf MgO oder Al^2O^3 nicht ein, wol aber auf CaO und Ag^2O. Wenn man die Wärme als Bewegung auffasst und weiss, dass die spezifische Wärme der Atome gleich ist, so erklärt sich dies theilweise wol dadurch, dass die Menge der Bewegung der Atome (die lebendige Kraft) die gleiche ist, da aber dieselbe dem Produkte der Masse (des Atomgewichtes) mit dem Quadrate der Geschwindigkeit entspricht, so muss die Geschwindigkeit (richtiger deren Quadrat) desto geringer sein, je grösser das Atomgewicht ist und wenn die Atomgewichte nahezu gleich sind, so müssen es auch die Geschwindigkeiten der Bewegung der Atome sein. Je grösser also der Unterschied in dem Gewichte der sich verbindenden Atome ist, desto grösser wird auch der Unterschied der Geschwindigkeit sein. Da mit der Steigerung der Temperatur dieser Unterschied grösser wird, so wird die Zersetzungstemperatur desto schneller erreicht werden, je grösser der Unterschied ursprünglich war, d. h. je grösser der Unterschied in den Gewichten der sich verbindenden Körper ist. Je besser diese Gewichte mit einander übereinstimmen, desto ähnlicher ist die Bewegung der verschiedenartigen Atome und desto beständiger ist folglich der entstehende Körper.

in Gegenwart von Wasser reduzirt. Ferner lässt es sich durch Kupferchlorür, Quecksilberchlorür und viele organische Stoffe reduziren. Dieses Verhalten weist schon auf die leichte Zersetzbarkeit der Halogenverbindungen des Silbers hin, jedoch ist das Jodsilber viel beständiger als das Chlorsilber. Dasselbe ist auch in Bezug

Die Unbeständigkeit von $CuCl^2$ und NO, das Fehlen von Verbindungen zwischen F und O, während Verbindungen zwischen O und Cl existiren die grössere Beständigkeit der Sauerstoffverbindungen des Jods im Vergleich mit denen des Chlors, die Beständigkeit von BN und die Unbeständigkeit von CN, sowie zahlreiche ähnliche Fälle, in welchen auf Grund der angeführten Hypothese (infolge der nahezu gleichen sich verbindenden Massen) beständige Verbindungen zu erwarten sind, weisen darauf hin, dass zum Verstehen der wahren Beziehungen zwischen den Affinitäten die von Beketow gegebenen Vervollständigungen zur mechanischen Theorie chemischer Erscheinungen noch durchaus ungenügend sind. Dennoch bietet seine Erklärungsmethode der relativen Beständigkeit von Verbindungen eine höchst interessante Auffassung eines Gegenstandes von der grössten Wichtigkeit. Ohne solche Versuche Erklärungen zu geben, lassen sich die mannigfaltigen Fragen der experimentellen Wissenschaften nicht zusammenfassen.

Den Halogenverbindungen des Silbers ist das **Cyansilber** AgCN (Silbercyanid) sehr ähnlich, das analog dem Chlorsilber beim Versetzen von salpetersaurem Silber mit Cyankalium in Form eines weissen, in siedendem Wasser kaum loslichen Niederschlags ausfällt. Auch in verdünnten Säuren ist es wie das Chlorsilber unlöslich. Uebrigens löst es sich beim Erwärmen in Salpetersäure und wird nicht nur durch Jodwasserstoff, sondern auch durch Chlorwasserstoff in AgJ, respektive AgCl übergeführt. Alkalien wirken auf das Cyansilber nicht ein, obgleich die Halogenverbindungen ihrer Einwirkung unterliegen. Ammoniak, sowie Lösungen der Cyanide der Alkalimetalle lösen das Cyansilber ebenso wie Chlorsilber. Hierbei entstehen Doppelcyanide, z. B. von der Zusammensetzung $KAgC^2N^2$. In krystallinischem Zustande erhält man letzteres, wenn man eine Lösung von Cyansilber in Cyankalium verdunsten lässt. Dieses Doppelsalz — das Kalium-Silbercyanid — ist viel beständiger, als das Cyansilber selbst; es reagirt neutral, hält sich an der Luft unverändert und zeigt keinen Blausäure-Geruch. Aus seiner Lösung in Wasser wird durch Säuren das unlösliche Cyansilber gefällt. Das Kalium-Silbercyanid entsteht ferner neben Aetzkali, wenn metallisches Silber sich in Gegenwart von Luft in einer Cyankalium-Lösung löst und auch beim Lösen von Chlorsilber in Cyankalium neben Chlorkalium. Es wird zur galvanischen Versilberung benutzt, wobei aber der Lösung immer Cyankalium zugesetzt werden muss, da sonst beim Einwirken des galvanischen Stromes kein Silber, sondern Cyansilber ausgeschieden wird. Das Silber setzt sich an der aus Kupfer bestehenden negativen Elektrode ab, während die positive Elektrode aus Silber in gleichem Verhältniss gelöst wird, so dass der Silbergehalt der Lösung derselbe bleibt. Wenn an Stelle der negativen Elektrode ein Gegenstand aus Kupfer in die Lösung getaucht wird, so überzieht sich dieser beim Durchgehen des galvanischen Stromes mit einer gleichmässigen Schicht von Silber. Es ist dies die in der Praxis am häufigsten benutzte **Versilberung auf nassem Wege**. Das niedergeschlagene Silber zeigt eine matte Oberfläche, wenn die Lösung zur Versilberung in der Weise bereitet wird, dass ein Theil salpetersauren Silbers in 30 bis 50 Theilen Wasser gelöst und mit soviel Cyankaliumlösung versetzt wird, dass sich der entstehende Niederschlag wieder löst; wenn aber die doppelte Wassermenge genommen wird, so erhält man einen Silberüberzug mit glänzender Oberfläche.

Durch die Versilberung (sowie auch die Vergoldung) auf nassem Wege ist die frühere Methode—die **Feuer-Versilberung** stark zurückgedrängt worden. Bei der Feuerversilberung wird in Quecksilber gelöstes Silber (Silberamalgam) auf den zu versilbernden Gegenstand aufgetragen und das Quecksilber dann verdampft, wobei

auf die Einwirkung des Lichtes zu bemerken. Chlorsilber nimmt im Lichte bald eine violette Farbe an; besonders schnell zersetzt es sich beim Einwirken der direkten Sonnenstrahlen. Wenn dem Lichte ausgesetzt gewese 'es Cholsilber in Ammoniak gelöst wird, so bleibt metallisches Silber zurück, woraus man schliesen könnte, dass beim Einwirken des Lichtes das Chlorsilber in Chlor und Silber zersetzt wird. Brom- und Jodsilber verändern sich beim Einwirken des Lichtes viel langsamer; nach einigen Beobachtungen zu schliessen scheint es sogar, dass sie in vollkommen reinen Zustand überhaupt keiner Aenderung unterliegen, denn ihr Gewicht bleibt nach der Einwirkung des Lichtes unverändert; wenn also in Brom- und Jodsilber unter dem Einflusse des Lichtes dennoch Aenderungen stattfinden, so bleiben sie auf die Struktur derselben beschränkt; eine Zersetzung wie beim Chlorsilber erfolgt nicht. Letzteres verliert beim Einwirken des Lichtes an Gewicht, was auf die Bildung eines flüchtigen Produktes hinweist, während die Ausseidung von metallischem Silber auf einen Verlust an Chlor hindeutet. In der That wird auch beim Einwirken des Lichtes auf Chlorsilber Chlor ausge-

aber die giftigen Quecksilberdämpfe sehr verderblich auf die Arbeiter einwirken. Ausser diesen Versilberungsmethoden existirt noch ein Verfahren, das auf der direkten Verdrängung des Silbers aus seinen Verbindungen durch andere Metalle, z. B. durch Kupfer beruht. In einer Lösung von Chlorsilber in unterschwefligsaurem Natrium z. B. bedeckt sich metallisches Kupfer mit einem Silberüberzuge. Besser ist es zu diesem Zwecke direkt eine Lösung von **schwefligsaurem Silber** zu verwenden, welches man darstellt, indem man zu einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten Lösung von salpetersaurem Silber erst eine gesättigte Lösung von schwefligsaurem Natrium und dann Weingeist giesst; durch letzteren wird das schwefligsaure Silber ausgefällt. Wie durch Kupfer, so wird dieses Salz aus durch metallisches Eisen zersetzt; Gegenstände aus Eisen und Stahl können daher leicht mittelst einer Lösung von schwefligsaurem Silber versilbert werden. Kupfer und ähnliche Metalle lassen sich übrigens sogar mittelst Chlorsilber versilbern, wenn dieses mit etwas Säure auf die Oberfläche des Kupfers aufgerieben wird; letzteres bedeckt sich dann mit dem von ihm reduzirten Silber.

Versilbern lassen sich nicht nur metallene Gegenstände, sondern auch Glas, Porzellan u. s. w. Glas wird zu verschiedenen Zwecken versilbert; die von einer Seite mit Silber belegten Spiegelgläser z. B. besitzen als Spiegel vor den gewöhnlichen Spiegeln grosse Vorzüge, da sie (infolge der weissen Farbe des Silbers) ein natürlicheres Spiegelbild reflektiren. Die Hohlspiegel optischer Instrumente z. B. in den Fernrohren werden gegenwärtig auch durch Versilbern geeignet geschliffener konkaver Gläser hergestellt. Die **Versilberung von Glas** beruht auf der Eigenschaft des Silbers bei seiner Reduktion aus einigen Lösungen sich gleichmässig als eine vollständig homogene, zusammenhängende dünne Schicht an dem Glase anzusetzen und eine spiegelnde Fläche zu bilden. Zu den Reduktionsmitteln, welche das Silber auf diese Weise reduziren, gehören einige organische Stoffe, insbesondere z. B. der gewöhnliche Acetaldehyd C^2H^4O, welcher sich an der Luft leicht zu Essigsäure $C^2H^4O^2$ oxydirt. Die Oxydation dieses Aldehyds erfolgt ebenso leicht auf Kosten von Silberoxyd, wenn etwas Ammoniak zugegen ist. Das Silberoxyd gibt hierbei seinen Sauerstoff dem Aldehyde ab, während das reduzirte Silber sich als Spiegelbeleg an dem Glase absetzt. In ähnlicher Weise bewirken die Reduktion auch einige organische Säuren, z. B. Weinsäure und and.

schieden, aber die Zersetzung findet nicht in Chlor und Silber statt, sondern sie erfolgt unter Bildung von Silberchlorür. Dieses letztere zerfällt nun bei vielen Reaktionen leicht in metallisches Silber und Silberchlorid (Chlorsilber): $Ag^2Cl = AgCl + Ag$. Auf der Aenderung der chemischen Zusammensetzung und der Struktur der Halogenverbindungen des Silbers beim Einwirken des Lichtes beruht die **Photographie**, denn diese Silberverbindungen scheiden, nachdem sie dem Lichte ausgesetzt gewesen [25]), beim Einwirken von Reduktionsmitteln fein zertheiltes metallisches Silber aus — das schwarz erscheint.

Auf der Unlöslichkeit der Halogenverbindungen des Silbers beruhen zahlreiche Methoden der chemischen Praxis; z. B. die Darstellung von Salzen verschiedener Säuren aus dem Haloidsalze eines bestimmten Metalles. Sehr häufig benutzt man die Bildung der Halogenverbindungen des Silbes zur Untersuchung organischer Stoffe. Wenn man z. B. irgend ein jod- oder chlorhaltiges Metalepsieprodukt mit einem Silbersalze oder mit Silberoxyd erhitzt, so verbindet sich das Silber mit dem Halogen zu einem Haloidsalze und die Elemente, die mit dem Silber verbunden waren, treten an die Stelle des Halogens. Auf diese Weise erhält man z. B. aus Aethylenbromid $C^2H^4Br^2$ durch Erhitzen desselben mit essigsaurem Silber $2C^2H^3AgO^2$ essigsauren Aethylenester (Glykoldiacetat) $C^2H^4(C^2H^3O^2)^2$ und Bromsilber. Am häufigsten wird jedoch die Unlöslichkeit der Halogenverbindungen des Silbers zur quantitativen Bestimmung des Silbers und der Halogene benutzt. Wenn z. B. die Menge des Chlors in einer Lösung, die alles Chlor als Chlormetall enthält, bestimmt werden soll, so setzt man dieser Lösung so lange Silbernitratlösung zu als noch ein Niederschlag entsteht, und schüttelt oder rührt. Das Chlorsilber sinkt dann in Form schwerer Flocken zu Boden. Auf diese Weise lässt sich alles Chlor aus der Lösung ausfällen und zwar ohne Anwendung eines Ueberschusses an Silbernitrat, da man beim Zugiessen des letzteren leicht beobachten kann, ob noch ein Niederschlag entsteht. Es lässt sich sogar ganz genau feststellen wie viel Silbernitratlösung zur vollständigen Ausfällung des Chlors erforderlich ist. Wenn nun der Gehalt dieser Lösung an Silber bekannt ist, so erfährt man sogleich aus der Menge der zugesetzten Silberlösung die Menge des Chlors, das bestimmt werden sollte. Den Gehalt an $AgNO^3$ in der als Reagenz

25) In der Photographie werden diese Reduktionsmittel Entwickler genannt. Die gewöhnlisten derselben sind Lösungen von $FeSO^4$, Pyrogallol, oxalsaures Eisenoxydul, Hydroxylamin, Hydrochinon (dessen Wirkung besonders erfolgreich ist), schwefligsaures Kalium und and. Die chemischen Prozesse, die sich auf die Photographie beziehen, bieten nicht allein ein grosses praktisches Interesse, sondern auch ein theoretisches, doch halte ich es nicht für möglich in einem kurzen Lehrbuche auf ein so spezielles Gebiet einzugehen, das ausserdem theoretisch noch wenig bearbeitet ist.



benutzten Lösung bestimmt man durch vorherige Versuche mit reinem NaCl. Genaueres über diese Bestimmungen findet man in Lehrbüchern der analytischen Chemie.

Das Mengenverhältniss, in welchem das Silber mit den Halogenen in Verbindung tritt, ist durch genaue, namentlich von Stas ausgeführte Untersuchungen festgestellt worden. Da diese sich durch ihre mustergiltige Genauigkeit auszeichnenden Untersuchungen zu den Bestimmungen der Atomgewichte des Ag, Na, K, Cl, Br, J und anderer Elemente geführt haben, so beschreiben wir sie hier mit einiger Ausführlichkeit. Stas bestimmte zunächst das Verhältniss der mit einander in Reaktion tretenden Mengen von Chlornatrium und Silber. Um das erforderliche vollkommen reine Kochsalz zu erhalten, löste er reines Steinsalz, das nur eine geringe Beimengung an Magnesium-, Calcium- und Kaliumsalzen enthielt, in Wasser, dampfte die Lösung bis zur Ausscheidung des Chlornatriums ein und goss die Mutterlauge, welche die Beimengungen enthielt, ab. Das erhaltene Chlornatrium versetzte er mit 65 procentigem Alkohol und mit etwas Platinchlorid, um noch vorhandenes Kalium auszufällen, und versetzte die alkoholische Lösung zur Entfernung des $PtCl^4$ mit Salmiak. Das Filtrat dampfe er in einer Platinretorte ein und reinigte endlich das Chlornatrium noch durch Krystallisation. Um sodann vom Chlornatrium ausgehen zu können, das nach verschiedenen Methoden und aus verschiedenem Material dargestellt worden war, bereitete er sich dasselbe aus schwefelsaurem, weinsaurem und salpetersaurem Natrium und aus Natriumchloroplatinat und unterwarf das entstehende Chlornatrium jedesmal einer sorgfältigen Reinigung. Nachdem auf diese Weise 10 Proben reinen NaCl dargestellt und getrocknet worden waren, wurden abgewogene Mengen derselben in Wasser gelöst und mit der Lösung einer gleichfalls abgewogenen Menge reinen Silbers in Salpetersäure vermischt. Von der Silberlösung wurde immer etwas mehr genommen, als zur Zersetzung des Kochsalzes erforderlich war. Dieser Ueberschuss an Silber wurde dann, nachdem sich das entstandene Chlorsilber abgesetzt hatte, mit Hilfe einer Chlornatrium-Lösung von bekantem Gehalte in der Weise bestimmt, dass von dieser Lösung so lange zugegossen wurde, als sich noch ein Niederschlag bildete. Als Resultat ergab sich auf diese Weise die 100 Gewichtstheilen Silber entsprechende Chlornatrium-Menge. In den zehn ausgefürten Bestimmungen waren auf 100 Theile Silber zur vollständigen Fällung 54,2060 bis 54,2093 Theile Chlornatrium verbraucht worden. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Bestimmungen waren so gering, dass sie nur einen unbedeutenden Einfluss auf das Resultat der Berechnungen ausübten. Im Mittel ergab sich, dass 100 Theile Silber mit 54,2078 Theilen Chlornatrium in Reaktion treten. Um hieraus das Mengenverhältnis zwischen dem Chlor

und Silber zu erfahren, musste die in 54,2078 Theilen Chlornatrium enthaltene Chlormenge oder, was dasselbe ist, die sich mit 100 Theilen Silber verbindende Chlormenge bestimmt werden. Zu diesem Zwecke bestimmte Stas die Menge Chlorsilber, die aus 100 Theilen Silber entsteht und zwar nach vier synthetischen Methoden. Nach der ersten Methode wurde das Chlorsilber durch Einwirken von Chlor auf Silber bei Rothglühhitze dargestellt. Hierbei erhielt er aus 100 Theilen Silber 132,841, 132,843 und 132,843 Theile Chlorsilber. Nach der zweiten Methode wurde eine bestimmte Menge Silber in Salpetersäure gelöst und durch Chlorwasserstoffgas, das auf die Oberfläche der Lösung geleitet wurde, gefällt; dann wurde, um die Salpetersäure und den Ueberschuss an Salzsäure zu entfernen, im Dunkeln eingedampft und das erhaltene Chlorsilber zuerst in einer Chlorwasserstoff-Atmosphäre und dann in der Luft geschmolzen. Da auf diese Weise das Auswaschen des Chlorsilbers vermieden wurde, so konnte auch kein Verlust durch Auflösen desselben eintreten. 100 Theile Silber ergaben bei diesen Versuchen 132,849 und 132,846 Theile Chlorsilber. In der dritten Versuchsreihe wurden wieder Lösungen von salpetersaurem Silber durch überschüssiges Chlorwasserstoffgas gefällt. Hierbei wurden 132,848 Theile Chlorsilber erhalten. Viertens endlich wurde die Fällung des Silbers durch Salmiaklösung ausgeführt, wobei aber in das Waschwasser eine ziemlich bedeutende Menge (0,3175) Silber überging: auf 100 Theile Silber entstanden 132,8417 Theile Chlorsilber. Sieben Bestimmungen hatten auf diese Weise ergeben, dass aus 100 Theilen Silber im Mittel 132,8445 Theile Chlorsilber entstehen, dass also 32,8445 Theile Chlor mit 100 Theilen Silber und mit der in 54,2078 Theilen Chlornatrium enthaltenen Menge Natrium in Verbindung treten. Es verbinden sich folglich 32,8445 Gewichtstheile Chlor mit 100 Theilen Silber und mit 21,3633 Theilen Natrium. Auf Grund dieser Zahlen konnten nun auch die Atomgewichte der Elemente Cl, Ag und Na, d. h. die sich auf einen Gewichtstheil Wasserstoff oder auf 16 Theile Sauerstoff beziehenden Mengen derselben bestimmt werden, wenn zugleich Bestimmungen von derselben Genauigkeit für Reaktionen zwischen Wasserstoff oder Sauerstoff mit einem der genannten Elemente — Chlor, Natrium oder Silber—mit in Betracht gezogen wurden. Dieselben waren gleichfalls von Stas in der Weise ausgeführt worden, dass die Menge des Chlorsilbers, die aus chlorsaurem Silber $AgClO^3$ entsteht, bestimmt und aus der hierdurch festgestellten Sauerstoffmenge des Salzes, die für konstant galt, das Molekulargewicht des Chlorsilbers berechnet wurde. Aus letzterem ergaben sich dann auf Grund der früheren Bestimmungen die Atomgewichte des Chlors und des Silbers. Zur Darstellung von reinem chlorsaurem Silber liess Stas Chlorgas auf in Wasser suspendirtes Silberoxyd oder

kohlensaures Silber einwirken [26]). Das erhaltene chlorsaure Silber wurde, nachdem es durch vorsichtiges Erhitzen auf 243° geschmolzen worden war, durch Einwirken einer bei 0° gesättigten Lösung von schwefliger Säure zersetzt. In verdünnten Lösungen von chlorsaurem Silber oxydirt sich nämlich die schweflige Säure sehr leicht selbst bei niedrigen Temperaturen, wenn die Flüssigkeit beständig geschüttelt wird. Hierbei entstehen Schwefelsäure und Chlorsilber: $AgClO^3 + 3SO^2 + 3H^2O = AgCl + 3H^2SO^4$. Nach vollendeter Zersetzung wurde die Flüssigkeit eingedampft und das erhaltene Chlorsilber gewogen. Die auf diese Weise ausgeführten Analysen, bei denen also bestimmte Gewichtsmengen von $AgClO^3$ in wieder abzuwägendes AgCl übergeführt wurden, ergaben folgende

26) Die hierbei stattfindende Erscheinung beschreibt Stas folgendermassen: «Wenn man Silberoxyd oder kohlensaures Silber mit Wasser zusammenschüttelt und darauf mit Chlor gesättigtes Wasser zusetzt, so geht alles Silber in Chlorsilber über, wie dies auch mit Quecksilberoxyd und dessen kohlensauren Salzen der Fall ist, und das Wasser enthält dann, ausser dem Ueberschusse an Chlor, nur reine unterchlorige Säure und nicht die geringsten Spuren von Chlor- oder Ueberchlorsäure. Wenn unter beständigem Schütteln ein Chlorstrom in Wasser mit *überschüssigem Silberoxyd* oder mit kohlensaurem Silber eingeleitet wird, so erfolgt die identische Reaktion: es entstehen Chlorsilber und unterchlorige Säure, die jedoch nicht lange frei bleibt, sondern allmählich auf das Silberoxyd einwirkt und unterchlorigsaures Silber bildet. Wird nach einiger Zeit der Chlorstrom unterbrochen, jedoch das Schütteln fortgesetzt, so verliert die Flüssigkeit den charakteristischen Geruch der unterchlorigen Säure, behält aber seine Eigenschaft stark entfärbend einzuwirken bei, weil das entstehende unterchlorigsaure Silber in Wasser leicht löslich ist. In Gegenwart von überschüssigem Silberoxyd lässt sich das unterchlorigsaure Silber mehrere Tage aufbewahren, obgleich es äusserst unbeständig ist, wenn kein Ueberschuss an Silberoxyd oder kohlensaurem Silber vorhanden ist. Die Lösung des unterchlorigsauren Silbers bleibt durchsichtig und behält auch seine entfärbende Eigenschaft bei, so lange das Schütteln mit dem Silberoxyde fortgesetzt wird, sobald man sie jedoch ruhig stehen lässt und das Silberoxyd sich absetzt, so erscheint eine starke Trübung und es scheiden sich grosse Flocken von weissem Chlorsilber aus, welche den dunklen Silberoxyd-Niederschlag zu bedecken beginnen. Die Flüssigkeit verliert die Fähigkeit bleichend zu wirken und enthält dann nur chlorsaures Silber mit etwas gelöstem Silberoxyd, infolge dessen sie alkalisch reagirt. Die eben beschriebenen, aufeinander folgenden Reaktionen lassen sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:

$$6Cl^2 + 3Ag^2O + 3H^2O = 6AgCl + 6HClO;$$
$$6HClO + 3Ag^2O = 3H^2O + 6AgClO;$$
$$6AgClO = 4AgCl + 2AgClO^3.$$

Auf Grund dieser Reaktion gibt Stas die folgende Vorschrift zur Darstellung von chlorsaurem Silber. Zunächst wirkt man unter beständigem Schütteln mit einem langsamen Chlorstrome auf in Wasser suspendirtes Silberoxyd ein und setzt dann das Schütteln allein fort, um die freie unterchlorige Säure in ihr Salz überzuführen. Wenn die erhaltene Lösung des unterchlorigsauren Silbers dann vom überschüssigen Silberoxydniederschlage getrennt wird, so zersetzt sie sich von selbst in Chlorsilber und chlorsaures Silber. Letzteres wird zuletzt in trockner Luft bei 150° getrocknet, wobei keine organischen Stoffe Zutritt haben dürfen; die Luft wird daher durch Watte und eine glühende Kupferoxydschicht geleitet. Reines chlorsaures Silber $AgClO^3$ (Silberchlorat) wird durch die Einwirkung des Lichtes nicht verändert.

Resultate, unter Berücksichtigung der auf das Gewicht im luftleeren Raume erforderlichen Korrekturen. Beim ersten Versuche wurden aus 138,7890 Gramm chlorsauren Silbers 103,9795g Chlorsilber erhalten und beim zweiten Versuche aus 259,5287g $AgClO^3$ — 194,44515 g AgCl, dessen Gewicht nach dem Schmelzen 194,44350 g betrug. Berechnet man hieraus das Mittel in Procenten, so ergibt sich, dass 100 Theile chlorsauren Silbers aus 74,9205 Theilen Chlorsilber und 25,0795 Theilen Sauerstoff bestehen. Auf Grund dieses Resultates lässt sich nun das Molekulargewicht des Chlorsilbers berechnen, da bei der Zersetzung des chlorsauren Silbers 3 Atome Sauerstoff und eine Molekel Chlorsilber entstehen: $AgClO^3 = AgCl + 3O$. Nimmt man das Atomgewicht des Sauerstoffs zu 16 an, so berechnet sich aus den mittleren Resultaten das Molekulargewicht des Chlorsilbers zu 143,395. Wenn also $O = 16$, so ist $AgCl = 143,395$, und da das Chlorsilber auf 100 Theile Silber 32,8445 Theile Chlor enthält, so muss das Atomgewicht des Silbers = 107,942 uud das des Chlors = 35,453 sein. Da ferner im Chlornatrium auf 21,3633 Theile Natrium 32,8445 Theile Chlor kommen, so muss folglich das Atomgewicht des Natriums Na = 23,0599 sein. Diese aus der Analyse des chlorsauren Silbers abgeleiteten Werthe wurden durch weitere Analysen von chlorsaurem Kalium kontrolirt, indem abgewogene Mengen dieses Salzes durch Erhitzen zersetzt und das Gewicht des zurückbleibenden KCl bestimmt wurde. Die Zersetzung wurde auch durch Erhitzen des chlorsauren Kaliums in einem Chlorwasserstoffstrome ausgeführt. Nachdem auf diese Weise das Molekulargewicht des Chlorkaliums bestimmt worden war, wurde durch eine Reihe analoger Bestimmungen, wie sie zur Feststellung des Verhältnisses zwischen Na, Cl und Ag ausgeführt waren, das Verhältniss zwischen den sich verbindenden Gewichtsmengen Chlor, Kalium und Silber ermittelt. Es konnten folglich aus den Daten der Analyse des chlorsauren Kaliums und der Synthese des Chlorsilbers die Atomgewichte der Chlors, Silbers und Kaliums abgeleitet werden. Die Uebereinstimmung der erhaltenen Werthe bewies, dass die Bestimmungen richtig ausgeführt und von den angewandten Methoden unabhängig waren, denn beide Methoden hatten die gleichen Atomgewichte sowol für das Silber, als auch für das Chlor ergeben. Natürlich waren gewisse Differenzen vorhanden, jedoch so geringe, dass sie zweifellos auf Rechnung der einem jeden Versuche und einer jeden Wägung anhängenden, unvermeidlichen Fehler gesetzt werden können. Stas bestimmte ferner das Atomgewicht des Silbers durch die Synthese von Schwefelsilber und die Analyse von schwefelsaurem Silber; hierbei erhielt er den Werth 107,920. Die Synthese von Jodsilber und die Analyse von jodsaurem Silber führte zum Werthe 107,928. Den Werth 107,921

ergab die Synthese von Bromsilber in Verbindung mit der Analyse von bromsauren Silber. Endlich hatte die Synthese von Chlorsilber und die Analyse von chlorsaurem Silber im Mittel den Werth 107,937 ergeben. Das Atomgewicht des Silbers ist folglich zweifellos Ag = 107,9 und zwar grösser als 107,90 und kleiner als 107,95. Nach ähnlichen Methoden bestimmte Stas auch die Atomgewichte vieler anderer Elemente: des Lithiums, Kaliums, Natriums, Broms, Chlors und Jods, sowie des Stickstoffs, das Atomgewicht des letzteren ergab sich schon aus der Menge des salpetersauren Silbers, das aus einer bestimmten Silbermenge erhalten wurde. Wenn das Atomgewicht des Sauerstoffs zu 16 angenommen wird, so sind die Atomgewichte dieser Elemente die folgenden: Stickstoff = 14,04, Silber = 107,93, Chlor = 35,46, Brom = 79,95, Jod = 126,85, Lithium = 7,02, Natrium = 23,04, Kalium = 39,14. Diese Werthe, die sich von den bei chemischen Untersuchungen gewöhnlich benutzten Atomgewichten unterscheiden, jedoch nur unbedeutend, sind als die Ergebnisse der genannten Untersuchungen anzusehen, während die in chemischen Praxis gebräuchlichen Werthe so zu sagen abgerundete Atomgewichte darstellen.

Eine wichtige Bedeutung besitzen diese von Stas ausgeführten genauen Bestimmungen der Atomgewichte der genannten Elemente für die Entscheidung der Frage, ob die Atomgewichte der Elemente wirklich durch ganze Zahlen ausgedrückt werden können, wenn als Einheit das Atomgewicht des Wasserstoffs angenommen wird. Zu Anfang dieses Jahrhunderts hatte nämlich Prout die Behauptung aufgestellt, dass die Atomgewichte der Elemente Multipla des Atomgewichts des Wasserstoffs seien. Dass dies nicht der Fall ist, haben nun die später von Berzelius, Penny, Marchand, Marignac, Dumas und namentlich von Stas ausgeführten Bestimmungen ergeben, nach denen für eine ganze Reihe von Elementen die Atomgewichte durch Zahlen mit Brüchen ausgedrückt werden mussten; das Atomgewicht des Chlors z. B. durch 35,5. Der Behauptung Marignac's und Dumas', dass die Atomgewichte der Elemente im Verhältniss zum Wasserstoff entweder durch ganze Zahlen oder durch Zahlen auszudrücken sind, welche nur $^1/_2$ und $^1/_4$ Brüche einschliessen, widersprechen die Bestimmungen von Stas. Nach den Untersuchungen von Dumas, Erdmann und and. (vergl. Seite 170) ist sogar zwischen den Atomgewichten des Wasserstoffs und des Sauerstoffs jenes einfache Verhältniss, welches die **Prout'sche Hypothese** voraussetzt, nicht vorhanden [27]).

27) Diese Hypothese, zu deren Bestätigung und Widerlegung so viele Untersuchungen ausgeführt worden sind, enthält einen äusserst wichtigen Gedanken und verdient jedenfalls die ihr zu Theil gewordene Beachtung. Wenn es sich herausstellen sollte, dass die Atomgewichte aller Elemente im Verhältniss zum Wasserstoff durch ganze Zahlen ausgedrückt werden können oder wenn sie sich wenigstens



Von den Platinmetallen nähern sich Ru, Rh und Pd ihren Atomgewichten und Eigenschaften nach dem Silber in gleicher Weise, wie sich die Analoga des Eisens (Fe, Co, Ni) in jeder Beziehung dem Kupfer nähern. Genau dieselbe Stellung, welche das Kupfer und Silber in Bezug auf diese beiden (eben genannten) Reihen der

---

als unter einander kommensurabel erweisen sollten, so könnte man mit Zuversicht behaupten, dass die Elemente trotz aller stofflichen Unterschiede aus ein- und demselben Stoffe bestehen, der verschiedenartig verdichtet oder zu beständigen, sich unter den uns möglichen Bedingungen nicht zersetzenden Gruppen vertheilt ist, welche wir als die Atome der einfachen Körper bezeichnen. Früher nahm man sogar an, dass die einfachen Körper nichts anderes als verdichteter Wasserstoff seien; als es sich aber herausgestellt hatte, dass die Atomgewichte der Elemente in Beziehung auf das Atomgewicht des Wasserstoffs nicht durch ganze Zahlen auszudrücken sind, so konnte man noch die Existenz eines unbekannten Stoffes voraussetzen, aus dem sowol der Wasserstoff, als auch alle anderen einfachen Körper zusammengesetzt seien. Würde es sich nun ergeben haben, dass vier Atome dieses hypothetischen Stoffes (vom Atomgewichte 0,25) ein Wasserstoffatom bilden, so würde ein Chloratom aus 142 Atomen desselben bestehen. In diesem Falle müssten aber auch die Atomgewichte aller Elemente durch ganze Zahlen im Verhältniss zum Atomgewichte dieses Urstoffes (des Protyl's nach Crookes) ausgedrückt werden können. Nimmt man das Atomgewicht dieses Stoffes als Einheit an, so erhält man in Beziehung auf dieselbe für alle Atomgewichte ganze Zahlen *m*. Angenommen, das Atomgewicht eines Elementes sei *m* und das eines anderen *n*, dann müssen aber auch, da *m* und *n* ganze Zahlen sind, die Atomgewichte aller Elemente in einfachen multiplen Verhältnissen zu einander stehen, d. h. kommensurable Grössen sein. Wenn diese anziehende Vorstellung nun auch nicht vollständig zerstört wird, so erleidet sie dennoch eine starke Erschütterung bei der Betrachtung der von Stas durch seine genauen Bestimmungen erhaltenen Zahlen. Daher können wir nicht mehr mit Ueberzeugung behaupten, dass die bekannten einfachen Körper zusammengesetzt seien, denn diese Vorstellung wird weder durch die uns bekannten Umsetzungen (da noch nie ein einfacher Körper in einen anderen verwandelt worden ist), noch durch die Kommensurabilität der den Elementen eigenen Atomgewichte bestätigt. Die Hypothese, nach welcher die einfachen Körper zusammengesetzt sind, kann also, trotzdem sie durch ihre Allgemeinheit so anziehend erscheint, in Ermangelung sicherer Daten gegenwärtig weder geleugnet, noch zugelassen werden. Marignac hat es übrigens versucht die Folgerung von Stas über die Inkommensurabilität der Atomgewichte durch die Voraussetzung zu erschüttern, dass in die Bestimmungen von Stas, sowie in die aller anderer Forscher sich Fehler haben einschleichen können, die vom Beobachter ganz unabhängig sind. Das salpetersaure Salz z. B. könnte eine relativ unbeständige Substanz sein, welche beim Erwärmen, Eindampfen und überhaupt bei den Reaktionen, denen sie bei den Bestimmungen des Atomgewichts des Silbers unterworfen worden war, Aenderungen erlitten haben konnte. Ferner könnte man sich z. B. vorstellen, dass das salpetersaure Silber beständig irgend eine nicht zu entfernende Beimengung enthalte oder man könnte auch annehmen, dass das salpetersaure Silber beim Eindampfen seiner Lösung oder beim Schmelzen einen Theil der Elemente der Salpetersäure ausscheide, so dass nicht ein neutrales, sondern ein basisches Salz zurückbleibe. Bei dieser Voraussetzung würde sich das beobachtete Atomgewicht nicht auf eine bestimmte chemische Verbindung, sondern auf ein Gemisch beziehen. Zur Rechtfertigung seiner Voraussetzung führt Marignac an, dass die von Stas und anderen Beobachtern am genauesten festgestellten Atomgewichte nahezu ganzen Zahlen entsprechen. Das Atomgewicht des Silbers z. B. beträgt 107,93, unterscheidet sich also nur um 0,07 von der ganzen Zahl 108, die auch gewöhnlich angenommen wird. Das Atomgewicht

Elemente einnimmt, nimmt auch das Gold in Bezug auf die schweren Platinmetalle Os, Ir, Pt ein. Das Gold besitzt ein den Atom-

---

des Jods 126,85 unterscheidet sich nur um 0,15 von 127 und die Atomgewichte des Natriums, Stickstoffs, Broms, Chlors und Lithiums zeigen eine noch grössere Annäherung an ganze oder abgerundete Zahlen, mit denen meistens auch gerechnet wird. Obgleich aber Marignac's Voraussetzung tief durchdacht ist, so kann sie vor der Kritik nicht Stand halten. Betrachtet man nämlich die von Stas im Verhältniss zum Wasserstoff bestimmten Atomgewichte, so fällt die Annäherung derselben an ganze Zahlen bereits fort, denn ein Theil Wasserstoff verbindet sich in Wirklichkeit nicht mit 16, sondern mit 15,96 Theilen Sauerstoff und aus den oben angeführten Zahlen ergeben sich, wenn H=1, die folgenden Atomgewichte: für Silber 107,68, Brom 79,75, Jod 126,53—also Werthe, die sich von ganzen Zahlen schon mehr entfernen. Wenn ferner Marignac's Voraussetzung richtig wäre, so dürfte das nach einer Methode bestimmte Atomgewicht des Silbers (z. B. durch die Analyse des chlorsauren Silbers in Verbindung mit der Synthese des Chlorsilbers) keine so grosse Uebereinstimmung mit dem nach einer anderen Methode erhaltenen zeigen (z. B. durch die Analyse des jodsauren Silbers und die Synthese des Jodsilbers). Wenn in dem einen Falle ein basisches Salz entstehen würde und im anderen ein saures, so könnten die Resultate der Analysen nicht gut übereinstimmen. Marignac's Betrachtungen können daher zur Rechtfertigung der Prout'schen Hypothese nicht dienen.

Zum Schlusse führe ich hier eine Stelle aus meiner, in der Londoner Chemischen Gesellschaft (1889) gehaltenen Rede an, in welcher ich über die Hypothese spreche, nach der die in der Chemie für Elemente geltenden Körper zusammengesetzt sein sollen, und zwar thue ich es aus dem Grunde, weil das periodische Gesetz von Vielen in der Absicht herangezogen worden ist, die Rechtfertigung dieser Anschauung zu versuchen, «die aus dem tiefen Alterthume stammt, als man viele Götter, aber nur eine Materie annahm».

«Verfolgt man den Ursprung der Idee eines einheitlichen Urstoffes, so ersieht man leicht, dass dieselbe — in Ermangelung der Induktion auf Grund von Versuchen — dem wissenschaftlich-phiolosophischen Streben eine Einheit in der überall erscheinenden Mannigfaltigkeit von Individulitäten zu finden ihr Auftauchen verdankt. In jener klassichen Zeit konnte dieses Sterben nur in den Vorstellungen über eine immaterielle Welt eine Befriedigung finden, während in Bezug auf die materielle, stoffliche Welt zu einer Hypothese gegriffen werden musste, nach welcher man a priori die Einheit des Stoffes annahm, da man nicht im Stande war sich eine Vorstellung von irgend einer anderen Einheit zu machen, durch welche die wechselseitigen Beziehungen des Stoffes zusammengefasst worden wären. Indem die Naturwissenschaft diesem berechtigten wissenschaftlichen Streben entsprach, fand sie überall in der Welt die Einheit des Planes, die Einheit der Kräfte und die Einheit des Stoffes, zu deren Anerkennung die überzeugenden Folgerungen unserer heutigen Wissenschaft einen Jeden zwingen. Aus der in Vielem erkannten Einheit muss jedoch die Individualität und die sichtbare, überall hervortretende Vielheit abgeleitet werden. Schon längst ist der Ausspruch gethan worden: gebt mir einen Stützpunkt und ich hebe die Erde aus ihren Angeln. In derselben Weise kann gesagt werden, dass wenn erst etwas Individualisirtes gegeben ist, lässt sich auch die Möglichkeit der sichtbaren Vielfaltigkeit leicht begreifen. Wie könnte sonst die Einheit zur Vielheit führen? Nach vielem mühsamen Forschen hat die Naturwissenschaft die Individualität der chemischen Elemente festgestellt; daher kann gegenwärtig nicht nur analysirt, sondern auch synthesirt werden und es lässt sich sowol das Allgemeine, Einheitliche, als auch das Individuelle, Vielheitliche begreifen und erfassen. Das Einheitliche und Allgemeine unterliegt, wie Zeit und Raum, wie Kraft und Bewegung einer stetigen Aenderung und lässt

gewichten dieser Metalle sich näherndes Atomgewicht [28]), ist ebenso dicht wie diese und bildet gleichfalls verschiedene Oxydationsstufen, denen allen nur schwache sowol basische, als auch saure Eigenschaften zukommen. Indem aber das Gold hierin mit den Metallen Os, Ir, Pt übereinstimmt, bildet es gleichzeitig, analog dem Kupfer und Silber, Verbindungen, welche dem Typus RX, d. h. den Oxyden R^2O entsprechen. CuCl, AgCl und AuCl zeigen sowol in ihren physikalischen, als auch in ihren chemischen Eigenschaften eine weitgehende Aehnlichkeit. Sie sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber in Salzsäure und in Ammoniak, in Lösungen von Cyankalium, von unterschwefligsauren Salzen u. s. w. Wie das Kupfer den Uebergang von den Metallen der Eisenreihe zum Zink vermittelt und das Silber den Uebergang von den leichten Platinmetallen zum Kadmium, so vermittelt das Gold den Uebergang von den schweren Platinmetallen zum Quecksilber. Das Kupfer bildet salzartige Verbindungen vom Typus CuX und CuX^2, das Silber vom Typus AgX und das Gold bildet neben den Verbindungen vom Typus AuX, sehr leicht und sogar meistens solche Verbindungen wie $AuCl^3$. Diese letzteren können leicht in Verbindungen eines niederen Typus übergehen, was analog dem Uebergange von PtX^4 in PtX^2 ist. Denselben Uebergang kann man bei den Elementen beobachten, welche der Grösse ihres Atomgewichts nach dem Golde folgen, denn Hg bildet HgX^2 und HgX, Tl bildet TlX^3 und TlX und Pb entsprechen PbX^4 und PbX^2. Dagegen unterscheidet sich das Gold vom Silber und Kupfer qualitativ durch die grosse Leichtigkeit,

---

sich interpoliren, wobei alle intermediären Phasen auftreten. Für das Vielheitliche, Individuelle dagegen ist es — wie für uns selbst, wie für die einfachen Körper der Chemie, die Glieder einer eigenartigen, periodischen Funktion der Elemente, die Dalton'schen multiplen Verhältnisse — charakteristisch, dass überall zugleich mit dem verbindenden Allgemeinen — sprungweise Uebergänge vorhanden sind, dass die Kontinuität unterbrochen wird, dass Grössen auftreten, die sich der Infinitesimal- Analyse entziehen. Die Chemie hat die Fragen über die Ursache der Vielheit beantwortet, denn sie hat, indem sie den Begriff vieler, einer Disziplin unterliegender Elemente aufrecht hielt, einem Ausweg aus dem indischen Versenken ins Allgemeine gefunden und dem Individuellen seine Stellung angewiesen. Dieses Individuelle, welches ausserdem von dem Allgemeinen, dem Allmächtigen so eng umfasst wird, bildet nur einen Stützpunkt um die Vielheit in der Einheit erkennen zu können.»

28) Nach dem periodischen Gesetze und der Analogie mit der Reihe Fe, Co, Ni, Cu, Zn musste man voraussetzen, dass in der Reihe Os, Ir, Pt, Au, Hg die Atomgewichte zunehmen werden, aber die damals, als das periodische Gesetz erschien (im Jahre 1869), vorhandenen Bestimmungen von Berzelius, H. Rose und anderen hatten die folgenden Atomgewichte ergeben: Os=200; Ir=197; Pt=198; Au 196; Hg=200. Gegenwärtig ist nun diese auf Grund des periodischen Gesetzes ausgesprochene Voraussetzung vollkommen bestätigt worden, denn nach den letzten (von Seubert, Dittmar und M'Arthur, Krüss, Thorpe und Laurie und Anderen ausgeführten) Bestimmungen sind die Atomgewichte dieser Elemente die folgenden Os=190,3; Ir=192,5; Pt=194,3; Au=196,7 und Hg=199,8.

mit der alle seine Verbindungen nach vielen Methoden sich zu **metallischem Gold reduziren** lassen. Man erreicht dies nicht nur durch viele Reduktionsmittel, sondern auch einfach durch Erhitzen. Die Chlor- und Sauerstoffverbindungen des Goldes z. B. verlieren ihr Chlor und ihren Sauerstoff schon bei schwachem Erhitzen und wenn die Temperatur gesteigert wird, so erhält man leicht metallisches Gold. Die Verbindungen des Goldes wirken daher wie Oxydationsmittel [29]).

In der Natur findet sich das Gold in ursprünglichen Lagerstätten, hauptsächlich in kieselerdehaltigen, z. B. in Granitgängen im Uralgebirge (bei Beresowsk), in Australien und in Kalifornien. An diesen Fundorten gediegenen Goldes muss zur Gewinnung desselben das goldführende Gestein mechanisch zerkleinert werden. Wenn daher der Gehalt an Gold gering ist, so unterlässt man die Gewinnung desselben, was um so eher geschehen kann, als an vielen Orten die Natur selbst die Zerstückelung der festen, goldführenden Gebirgsarten ausgeführt hat [30]). Die Trümmer dieser durch die natürlichen Wasser zerstückelten und zerkleinerten Gesteine haben sich dann als Niederschläge abgesetzt, welche nun den **goldführenden Triebsand** bilden. Letzterer findet sich zuweilen an der Oberfläche, zuweilen unter Humusschichten, am häufigsten an den Ufern ausgetrockneter oder auch noch vorhandener Flüsse. Der Sand vieler

---

29) Trotz aller Aehnlickeit in den Haupteigenschaften lassen sich die schweren Atome und Molekeln leichter isoliren: obgleich $C^{16}H^{32}$ z. B. dieselben Eigenschaften wie C^2H^4 besitzt, sich gleichfalls mit Br^2 verbindet, so geht es dennoch viel schwerer in Reaktionen ein, als C^2H^4; die schweren Atome und Molekeln sind gewissermassen schwerfällig, sie sättigen sich schon gegenseitig. In seiner höheren Oxydationsstufe, Au^2O^3, zeigt das Gold nur schwache basische und wenig entwickelte saure Eigenschaften, so dass dieses Goldoxyd in die Reihe der schwachen Säureoxyde, wie PtO^2, zu stellen ist. Die höheren Oxyde des Kupfers und Silbers gehören nicht in diese Reihe. Dagegen offenbart das Gold in seiner niederen Oxydationsstufe, Au^2O, analog dem Silber und Kupfer, basische, aber nur schwach entwickelte Eigenschaften. In dieser Beziehung nähert sich das Gold seinen Eigenschaften nach, nicht aber nach seinen Oxydationsformen (AuX und AuX^3) dem Platin (PtX^2 und PtX^4) und dessen Analogen.

Zur allgemeinen chemischen Charakteristik des Goldes in seinen Verbindungen fehlen jedoch gegenwärtig noch viele Daten, was zum Theil dadurch zu erklären ist, dass die Verbindungen dieses Elementes, infolge der schweren Zugänglichkeit desselben in grösserer Menge, nur von Wenigen der Untersuchung unterworfen worden sind. Da das Gold ein hohes Atomgewicht besitzt, so ist es zur Darstellung von Verbindungen immer in relativ grosser Menge erforderlich. Hierdurch erklärt es sich auch, warum die auf das Gold sich beziehenden Daten selten so genau sind, wie die vielen Daten, die andere zugänglichere und in der Praxis längst bekannte einfache Körper betreffen.

30) Seitdem man aber, namentlich von den 70-er Jahren an, begonnen hat Chlor (entweder als Gas in Lösung oder in Form von Bleichsalzen) und Brom zur Gewinnung des Goldes aus seinen zerkleinerten (und zur Entfernung von As und S und der Oxydation von Fe — gerösteten) Erzen anzuwenden, werden auch nur wenig Gold enthaltende Gänge und Kiese verarbeitet.



Flüsse enthält jedoch so wenig Gold, dass die Gewinnung desselben nicht mehr lohnend ist (die aus den Alpen kommenden Flüsse enthalten z. B. etwa 5 Theile Gold auf 10 Millionen Theile Sand). Als reichste Goldfundorte sind die Gebirgsgegenden Sibiriens anzusehen, insbesondere die südlichen Theile des Gouvernements Jenisseisk und des südlichen Urals, sodann Mexiko, Kalifornien und die Südküste Australiens. Relativ arme Fundorte finden sich in der ganzen Welt zerstreut (in Europa z. B. in Ungarn, in den Alpen und in Spanién). Die Gewinnung des Goldes aus Triebsand beruht auf einem Schlämmprozesse, denn die goldführende Erde wird unter fortwährendem Umrühren durch einen Strom fliessenden Wassers ausgewaschen, welches die feinen und leichten Erdtheilchen fortführt, während in den Waschapparaten grösseres Gerölle und die schweren Goldkörner zugleich mit einigen anderen Beimengungen zurückbleiben. Die Gewinnung des Waschgoldes erfordert nur mechanische Mittel [31]), so dass es nicht zu verwundern ist, dass das Gold sogar den wilden Völkern ältester historischer Zeit bekannt war. Zuweilen findet man das Gold in Krystallen des regulären Systems, meist aber in Klumpen und Körnern verschiedener Grösse. Es enthält immer Silber und einige andere Metalle, unter denen zuweilen Pd und Rh angetroffen werden; die Menge des im Golde enthaltenen Silbers schwankt zwischen geringen Spuren und einem bis zu 30 pCt. steigenden Gehalte (bei einem so grossen Silbergehalte wird das Gold — Elektrum genannt).

---

31) Wenn die Goldtheilchen so fein sind, dass beim Auswaschen viel verloren geht, so ist es vortheilhaft die Extraktion mittelst Chlor oder Brom auszuführen.

In Kalifornien leitet man das Wasser hochgelegener Bassins in starken Strahlen auf das goldführenden Gestein, welches auf diese Weise ohne Anwendung mechanischer Hilfmittel ausgewachsen wird. Die letzten Goldtheilen werden dem Sande zuweilen durch Quecksilber entzogen, indem man beim Auswaschen das Wasser und den goldhaltigen Sand mit Quecksilber in Berührung kommen lässt welches hierbei das Gold auflöst. Das Quecksilber wird später abdestillirt.

Viele schwefelhaltige Metallerze und selbst Kiese enthalten geringe Beimengungen von Gold Es sind, wenn auch nur selten, Verbindungen von Gold mit Wismuth $BiAu^2$, Tellur $AuTe^2$ und and. aufgefunden worden.

Von den Mineralien, welche das Gold begleiten und nach welchen man auf das Vorhandensein von Gold schliesst, erwähnen wir den weissen Quarz, Titaneisen und Magneteisenstein, sodann die viel selteneren Zirkone, Topase, Granate und ähnliche. Die aus den Triebsande ausgewaschenen schweren Theile nennt man den Goldschlich; derselbe wird zuerst mechanisch verarbeitet und aus dem hierbei resultirenden unreinen Golde gewinnt man dann das reine nach verschiedenen Methoden. Enthält das Gold eine grössere Menge anderer Metalle, namentlich Blei und Kupfer, so wird es zuweilen, wie das Silber, der Kupellation unterworfen, wobei die beigemengten Metalle als Oxyde von der Kapelle aufgesogen werden. Jedenfalls erhält man aber das Gold im Gemisch mit Silber. Zuweilen extrahirt man das Gold auch durch Quecksilber nach dem Amalgamationsverfahren oder durch Zusammenschmelzen mit Blei (das später durch Oxydation entfernt wird), d. h. nach Methoden, die denen zur Gewinnung des Silbers ähnlich sind und die darauf beruhen, dass Au und Ag sich nicht oxydiren.

Die **Trennung des Silbers** vom Golde wird meistens mit grosser Genauigkeit ausgeführt, da der Werth des Goldes durch einen Gehalt an Silber nicht erhöht wird und letzteres durch ein anderes weniger werthvolles Metall ersetzt werden kann, infolge dessen die Abscheidung des Silbers von Vortheil ist. Diese Abscheidung lässt sich auf verschiedene Weise ausführen. Zuweilen schmilzt man das silberhaltige Gold zu diesem Zwecke in Tiegeln mit einem Gemisch von Kochsalz und gestossenen Ziegeln zusammen, wobei das Silber grösstentheils in Chlorsilber übergeht, welches schmilzt und vom Ziegelpulver aufgenommen wird, aus welchem es später auf gewöhnliche Weise wiedergewonnen werden kann. Die Trennung des Silbers kann auch durch Einwirken von siedender Schwefelsäure ausgeführt werden, da diese nur das Silber, nicht aber das Gold löst. Wenn aber die Menge des in der Goldlegirung enthaltenen Silbers gering ist, so löst die Schwefelsäure das Silber nicht, oder nur unvollständig. Um die Abscheidung dann dennoch mittelst Schwefelsäure zu bewirken, muss die Legirung zunächst mit einer neuen Menge Silber zusammengeschmolzen werden. und zwar muss die Menge des Silbers in der herzustellenden Legirung dreimal grösser, als die des Goldes sein. Diese Legirung wird in dünnem Strahle in Wasser gegossen, um sie fein zu zertheilen, weil dann die Lösung des Silbers beim Erhitzen mit der konzentrirten Schwefelsäure leichter vor sich geht. Alles Gold bleibt ungelöst. Auf einen Theil der Legirung wendet man 3 Theile Schwefelsäure an. Uebrigens ist es besser die zunächst entstehende Lösung abzugiessen und den Rückstand, der noch nicht aus vollkommen reinem Golde besteht, mit einer neuen Menge Schwefelsäure zu behandeln. Das Gold bleibt in Form eines Pulvers zurück, das mit Wasser ausgewaschen und geschmolzen wird. Das Silber wird aus der schwefelsauren Lösung durch Kupfer ausgefällt, wobei man Kupfervitriol in Lösung erhält. Es ist dies die Behandlung des Goldes, wie sie in vielen Münzhöfen, auch in Russland, üblich ist.

In der Praxis wird das Gold meist in Legirungen mit Kupfer benutzt, weil reines Gold, wie auch reines Silber, zu weich ist, infolge dessen es rasch abgenutzt wird. Zur Bestimmung der Probe oder des Gehaltes an reinem Golde in einer solchen Legirung, wird dieselbe gewöhnlich zuerst der sogenannten Quartation unterworfen, d. h. sie wird mit soviel Silber zusammengeschmolzen, damit sich die Menge des Ag zu derjenigen des Au wie 3 : 1 verhalte, die Legirung also $^1/_4$ (eine Quart) Gold enthalte. Wenn nämlich das Silber nicht vorwaltet, so wird es bei der nun folgenden Behandlung der Legirung mit Salpetersäure nicht vollständig gelöst. Hierdurch erklärt sich die Nothwendigkeit der Quartation. Die Salpetersäure löst nur das Silber und das zurückbleibende Gold wird zuletzt gewogen. Zur Prägung von Münzen, sowie zur Herstellung

verschiedener Gegenstände verwendet man Legirungen, die 85 pCt. enthalten; häufig werden aber auch Goldlegirungen mit einem viel grösseren Gehalt an Ligatur hergestellt.

Zur Darstellung **reinen Goldes** löst man seine Legirungen in Königswasser und versetzt die erhaltene Lösung mit Eisenvitriol oder erwärmt sie mit einer Oxalsäurelösung. Diese Reduktionsmittel reduziren nur das Gold, nicht aber andere Metalle. Das mit dem Golde verbundene Chlor wirkt hierbei wie freies Chlor. Das metallische Gold scheidet sich bei der Reduktion in Form eines äusserst feinen, braunen Pulvers aus, das dann ausgewaschen und mit Salpeter oder Borax geschmolzen wird Reines Gold besitzt eine gelbe Farbe, aber in sehr dünnen Blättchen, zu welchen es sich auswalzen und aushämmern lässt, zeigt es im durchscheinenden Lichte eine bläulich-grüne Farbe. Das spezifische Gewicht des Goldes ist 19,5. Es schmilzt bei ungefähr 1090°, also bei einer höheren Temperatur als Silber. Es ist äusserst weich und dehnbar, so dass es sich zu sehr feinem Drahte ausziehen und zu sehr dünnen Blättchen ausschlagen lässt. Das Blattgold wird zum Vergolden benutzt; auf Holz z. B. lässt sich dasselbe mit Hilfe eines trocknenden Oeles aufkleben. Ein Golddraht von 2 Millimeter Dicke zerreisst erst bei einem Gewichte von 68 Kilogramm. Beim Erhitzen selbst in Schmelzöfen bildet das Gold Dämpfe, infolge dessen die über dasselbe schlagende Flamme eine grüne Färbung erlangt. In chemischer Beziehung erscheint das Gold, wie bereits aus der allgemeinen Charakteristik desselben zu ersehen ist, als Repräsentant der sogenannten edlen Metalle, d. h. bei keiner noch so starken Hitze unterliegt es der Oxydation und sein Oxyd zersetzt sich beim Erhitzen. Bei gewöhnlicher Temperatur verbindet sich das Gold unmittelbar nur mit Chlor und Brom, beim Erhitzen jedoch noch mit vielen Metalloiden und Metallen, z. B. mit Schwefel, Phosphor, Arsen; sehr leicht löst es sich in Quecksilber. Ferner löst sich das Gold in Cyankalium-Lösungen, aber nur unter Luftzutritt, in geringer Menge auch in Gemischen von Schwefel- und Salpetersäure beim Erhitzen, sodann in Königswasser und in Selensäure. Schwefel-, Salz-, Salpeter- und Flusssäure und die ätzenden Alkalien wirken dagegen auf das Gold nicht ein. Wenn aber der Salzsäure Stoffe beigemengt sind, mit denen sie Chlor entwickelt, so wird sie natürlich einwirken, denn hierauf beruht die Löslichkeit des Goldes in Königswasser.

Die Verbindungen des Goldes lassen sich auf den Typus: AuX^3 und AuX beziehen. Das beim Lösen von Gold in Königswasser entstehende **Goldchlorid** oder **Goldtrichlorid** (Chlorgold) besitzt die dem höheren Typus entsprechende Zusammensetzung $AuCl^3$. Lösungen von Goldchlorid in Wasser sind gelb; in reinem Zustande erhält man es, wenn man eine Lösung von Gold in Königswasser nur bis

zur Trockne, nicht aber bis zur beginnenden Zersetzung eindampft. Wenn beim Eindampfen Krystallisation eintritt, so entsteht eine Verbindung von Goldchlorid mit Salzsäure: $AuHCl^4$, welche der entsprechenden Platinverbindung analog ist, jedoch leicht Chlorwasserstoff verliert und Goldtrichlorid zurücklässt, das beim Schmelzen eine rothbraune Flüssigkeit bildet und beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Leitet man trocknes Chlor über Goldpulver, so entsteht ein Gemisch von AuCl und $AuCl^3$, das schon durch Wasser unter Ausscheidung von metallischem Golde zersetzt wird. Goldtrichlorid scheidet sich aus Lösungen in Krystallen $AuCl^3 2H^2O$ aus, die ihr Wasser leicht verlieren; beim Erhitzen auf 185° verliert trocknes Goldtrichlorid $^2/_3$ seines Chlors und bildet Goldchlorür AuCl, welches bei stärkerem Erhitzen über 300° gleichfalls Chlor verliert und metallisches Gold zurücklässt. Das Goldtrichlorid ist die gewöhnliche Verbindung des Goldes, als welche sich dieses in den Lösungen befindet, die in der Praxis und zu chemischen Untersuchungen benutzt werden. In Wasser, Weingeist und Aether ist das Goldchlorid löslich; die Lösungen unterliegen aber der Einwirkung des Lichtes, indem das Chlorid allmählich zu metallischem Golde reduzirt wird, das sich an den Wandungen der Gefässe absetzt. Goldlösungen werden auch durch Wasserstoff im Entstehungszustande und sogar durch Wasserstoffgas zu metallischem Golde reduzirt. Am bequemsten und häufigsten benutzt man zur Reduktion Eisenvitriol oder überhaupt Eisenoxydulsalze [32]).

Versetzt man eine Goldchloridlösung mit Kalilauge, so entsteht zuerst ein Niederschlag, der sich im Uederschusse des Alkalis löst. Beim Verdunsten der Lösung unter dem Rezipienten der Luftpumpe scheiden sich gelbe Krystalle von der Zusammensetzung der Doppelsalze $AuMCl^4$ aus, in denen das Chlor durch Sauerstoff ersetzt ist, d. h. es entsteht **goldsaures Kalium** $AuKO^2$, dessen Krystalle noch $3H^2O$ enthalten. Die Lösung dieser Krystalle reagirt stark alka-

32) Zinnchlorür wirkt gleichfalls reduzirt und fällt aus Goldchlorid-Lösungen einen rothen Niederschlag, den sogenannten **Cassius'schen Goldpurpur**; der wahrscheinlich ein Gemisch oder eine Verbindung von Goldoxydul mit Zinnoxyd ist und zum Rothfärben von Porzellan und Glas benutzt wird. Oxalsäure reduzirt beim Erwärmen mit Goldchloridlösung metallisches Gold, entsprechend der Gleichung: $2AuCl^3 + 3C^2H^2O^4 = 2Au + 6HCl + 6CO^2$. Reduzirend wirken auch fast alle organischen Stoffe auf Goldlösungen, auf der Haut bilden letztere violette Flecken.

Das Goldtrichlorid zeichnet sich, wie auch das Platintetrachlorid, durch eine deutlich entwickelte Fähigkeit zur Bildung von Doppelsalzen aus, welche meist nach dem Typus $AuMCl^4$ zusammengesetzt sind. Diesem Typus entspricht offenbar auch die oben erwähnte Verbindung des Goldchlorids mit Salzsäure. Die Verbindungen $2KAuCl^4 5H^2O$, $NaAuCl^4 2H^2O$, $AuNH^4Cl^4H^2O$, $Mg(AuCl^4)^2 2H^2O$ und ähnliche zeichnen sich durch ihre Krystallisationsfähigkeit aus Dem Goldchloride sehr ähnlich ist das **Goldbromid** $AuBr^3$. Goldcyanid erhält man leicht in Form des Doppelcyanids $KAu(CN)^4$ durch Vermischen gesättigter und erwärmter Lösungen von Kaliumcyanid und Goldchlorid.

lisch. Erhitzt man diese alkalische Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure, so scheidet sich **Goldoxyd** Au^2O^3 aus. Dasselbe enthält aber noch eine Beimengung des Alkalis; wenn man jedoch den Niederschlag in Salpetersäure löst und die Lösung mit Wasser verdünnt, so erhält man reines Goldoxyd in Form eines braunen Pulvers, das sich unterhalb 250° in Gold und Sauerstoff zersetzt. In Wasser und in vielen Säuren ist es unlöslich, dagegen löst es sich in den ätzenden Alkalien, woraus zu schliessen ist, dass das Goldoxyd einen Säurecharakter besitzt. Wenn eine Goldchloridlösung mit Magnesiumoxyd versetzt und der erhaltene Niederschlag mit wenig Salpetersäure behandelt wird, so entsteht das Hydrat oder das Goldhydroxyd $Au(OH)^3$ gleichfalls in Form eines braunen Pulvers, das bei 100° sein Wasser verliert und Goldoxyd hinterlässt [33]).

Den Goldverbindungen vom Typus AuX entspricht das **Goldchlorür** oder Goldmonochlorid AuCl, das, wie bereits angeführt, beim Erhitzen von $AuCl^3$ auf 185° entsteht. Es bildet ein gelbliches Pulver, das beim Erhitzen mit Wasser in sich lösendes Goldtrichlorid und sich ausscheidendes metallisches Gold zersetzt wird: $3AuCl = AuCl^3 + 2Au$. Durch die Einwirkung des Lichtes wird diese Zersetzung beschleunigt. Hieraus lässt sich schliessen, dass die Goldoxydulverbindungen überhaupt relativ unbeständig sein müssen. Dies trifft jedoch nur in Bezug auf die einfachen Verbindungen AuX zu [34]), denn es gibt komplizirte Goldoxydulverbindun-

---

33) Beim Versetzen einer Goldchloridlösung mit Ammoniak entsteht ein gelber Niederschlag von sogenanntem Knallgold, das Chlor, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff enthält, dessen Zusammensetzung jedoch nicht sicher festgestellt ist. Wahrscheinlich ist es ein ammoniakalisches Metallsalz $Au^2O^3(NH^3)^4$ oder (analog den entsprechenden Quecksilberverbindungen) ein Amidosalz. Der Niederschlag explodirt beim Erwärmen auf 140° und lässt man ihn mit ammoniakhaltigen Lösungen stehen, so verliert er alles Chlor und wird noch explosiver. In diesem Zustande soll er die Zusammensetzung $Au^2O^32NH^3H^2O$ besitzen, was jedoch nicht sicher festgestellt ist. **Goldsulfid** Au^2S^3 (Schwefelgold) entsteht beim Einwirken von H^2S auf Goldchloridlösungen, sowie direkt beim Erhitzen von Gold mit Schwefel; es besitzt einen Säurecharakter und löst sich daher in Schwefelnatrium und Schwefelammon.

34) Die Cyanverbindung des Goldes entspricht dem Typus $AuKX^2$, der dem Typus PtK^2X^4 ähnlich ist. Versetzt man Goldchlorid $AuCl^3$ mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium, so entstehen in der nun farblosen Lösung in Wasser leicht lösliche (aber durch Weingeist fällbare) Krystalle des Doppelsalzes $Na^3Au(S^2O^3)^22H^2O$ — unterschwefligsaures Gold-Natrium. Wenn man die Formel dieses Doppelsalzes analog dem unterschwefligsauren Natrium NaS^2O^3Na auf folgende Weise schreibt: $AuNa(S^2O^3Na)^22H^2O$, so sieht man, dass dasselbe dem Typus $AuNaX^2$ entspricht. Aus der farblosen Lösung dieses gut krystallisirenden Salzes — des **Salzes von Fordos und Gélis** — wird das Gold weder durch Eisenvitriol, noch durch Oxalsäure ausgefällt. Das Salz wird in der Medizin und der Photographie benutzt. Im Allgemeinen tritt im Goldoxydul deutlich die Fähigkeit zur Bildung ähnlicher Salze hervor, wie wir sie bei PtX^2 trafen. Setzt man z. B. einer Lösung von Goldoxyd in Natronlauge, $AuNaO^2$, allmählich eine Lösung von saurem schwe-



gen, welche zu den beständigsten Verbindungen des Goldes gehören. Eine solche Verbindung ist z. B. das Doppelcyanid des Goldes und Kaliums: $AuK(CN)^2$, das sich beim Lösen von Gold in einer Cyankaliumlösung in Gegenwart von Luft bildet: $4KCN + 2Au + H^2O + O = 2KAu(CN)^2 + 2KHO$. Dieses Kalium-Goldcyanür entsteht auch beim Vermischen der Lösungen vieler Goldverbindungen mit Cyankalium, da durch letzteres die dem Goldoxyde entsprechenden Verbindungen hierbei zu Goldoxydul reduzirt werden, welches sich dann im Cyankalium löst und $KAu(CN)^2$ bildet. In Wasser löst sich das Kalium-Goldcyanür zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich lange unverändert aufbewahren lässt und zur galvanischen Vergoldung, d. h. zum Ueberziehen metallener Gegenstände mit einer Goldschicht benutzt wird, welche sich absetzt, wenn der in die Flüssigkeit eingetauchte Gegenstand mit dem negativen Pole einer galvanischen Batterie verbunden wird und den positiven Pol eine Goldplatte bildet. Beim Durchgehen des galvanischen Stroms geht dann am letzteren das Gold in Lösung und setzt sich am entgegengesetzten Pole auf dem zu vergoldenden Gegenstande in Form einer Goldschicht ab.

---

fligsaurem Natrium zu, so löst sich der zunächst entstehende Niederschlag zu einer farblosen Flüssigkeit, die dann das Doppelsalz $Na^3Au(SO^3)^2 = AuNa(SO^3Na)^2$ enthält. Beim Versetzen der Lösung dieses Salzes mit Chlorbaryum entsteht zuerst ein Niederschlag von schwefligsaurem Baryum, dann aber fällt das rothe Baryumdoppelsalz aus, das dem angewandten Natriumsalz entspricht.

Die Sauerstoffverbindung vom Typus AuX, d. h. das **Goldoxydul** Au^2O erhält man in Form eines grünlich violetten Pulvers beim Vermischen einer abgekühlten Goldchloridlösung mit Kalilauge. Mit Salzsäure bildet das Goldoxydul — Gold und Goldchlorid und beim Erhitzen zerfällt es leicht in Sauerstoff und Gold.

Namenregister.

Sachregister.

Berichtigungen.

Seite	4	Zeile 5	v.	u.	lies	«Destillation»	statt	«Desillation».
»	12	» 15	»	»	»	«kohlensaure»	»	«kohlensare».
»	45	» 22	v.	o.	»	«wirken, wie Spring gezeigt hat, bei»	statt	«wirken, bei».
»	135	» 12	v.	u.	»	«nannte»	»	«nennt».
»	229	» 11	»	»	»	«Terpentinöl»	»	«Tepentinöl».
»	407	» 14	»	»	»	«Nachtstunden»	»	«Nachstunden».
»	659	» 10	»	»	»	«Eis»	»	«ледъ».
»	697	» 17	»	»	»	«Seite 684»	»	«Seite 690».
»	704	» 19	v.	o.	»	«Playfair»	»	«Pfeifer».
»	774	» 16	»	»	»	«säure»	»	«säuro».
»	882	» 5	v.	u.	»	«Gernez»	»	«Gernes».
»	897	» 2	»	»	»	«Fritzsche»	»	«Fritsche».
»	942	» 6	»	»	»	«Phosphor»	»	«Pposphor».
»	946	» 13	v.	o.	»	«Schwefel»	»	«Sshwefel».

